

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

FELIPE ARIEL FURLAN CANABARRO

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 COM
IMPLANTAÇÃO DE ÍONS DE COBRE**

Porto Alegre
2018

FELIPE ARIEL FURLAN CANABARRO

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 COM
IMPLANTAÇÃO DE ÍONS DE COBRE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. Célia de Fraga Malfatti

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Porto Alegre
2018

FELIPE ARIEL FURLAN CANABARRO

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 COM
IMPLANTAÇÃO DE ÍONS DE COBRE**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação.

Orientador: _____

Prof^a. Dra. Célia de Fraga Malfatti, UFRGS

Coorientador: _____

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli, UCS

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Carlos Hernandez Junior, IFSUL

Dr. Leonardo Marasca Antonini, DEMET / UFRGS

Dra. Estela Kerstner, DEMET / UFRGS

Dra. Janice Adamski, DEMET / UFRGS

Coordenador do PPGEM:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

*“Você nunca encontrará tempo para nada.
Se precisar de tempo, terá de cria-lo.”*

Charles Buxton

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio incondicional.

Aos professores Dra. Célia de Fraga Malfatti e Dr. Cesar Aguzzoli, pela orientação, apoio e dedicação em promover o conhecimento durante toda jornada.

Ao Dr. Tiago Menezes e à Me. Maria Rita Ortega Vega pela imensa contribuição para com o estudo.

Ao Me. Tiago Poletto e Me. Jean Balotin por abrirem as portas da UFRGS e pelo incentivo no crescimento pessoal.

Às equipes de trabalho do LAPEC da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, do LESTT e de Caracterização de Superfícies da Universidade de Caxias do Sul pela determinação e empenho durante a realização deste estudo.

Ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus colaboradores por disponibilizar sua estrutura e pelo apoio na obtenção das análises.

Às empresas Canamor Metalúrgica e Stronghold Engenharia que investiram no conhecimento adquirido e cederam sua estrutura e tempo para que esse objetivo pessoal fosse concluído.

Aos amigos que incentivaram e tiveram compreensão nos momentos de ausência.

Aos colegas e amigos conquistados durante todos esses anos na engenharia.

Às pessoas envolvidas que direta ou indiretamente contribuíram.

Muito obrigado

RESUMO

O efeito bactericida de íons cobre é bem conhecido; no entanto a atividade inibitória depende diretamente da concentração desses íons no material base. Contudo, essa concentração deve ser controlada, pois o excesso destes íons pode ser tóxico e além disso, a implantação de cobre pode comprometer a resistência a corrosão do substrato metálico. A propriedade bactericida é desejável para aplicação em ligas metálicas empregadas em diversos setores, na assepsia de materiais que tenham contato direto com subprodutos que necessitam alta pureza e com baixíssimos índices de contaminação. O aço inoxidável austenítico AISI 304 é amplamente utilizado devido às suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Considerando isso, o aço AISI 304 é o foco do presente estudo, mesclando as características anticorrosivas naturais com a assepsia oligodinâmica proveniente da dopagem com íons de cobre. Nesse sentido, avaliou a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 com diferentes doses de cobre implantado (10^{15} íons.cm⁻² e 10^{16} íons.cm⁻²) por monitoramento do potencial de circuito aberto e voltametria cíclica em uma solução eletrolítica de NaCl 3,5 % em peso. Através de simulações computacionais, previu-se que nos parâmetros escolhidos, a profundidade de implantação dos íons no substrato atingiu até 40 nm da superfície, com uma concentração de pico, maior teor de cobre, na profundidade de 12 nm. As amostras com doses de 10^{15} íons.cm⁻² de cobre apresentaram o potencial de pites semelhante ao aço inoxidável austenítico AISI 304 sem implantação de Cu. Na análise de EDS observou-se que as áreas que não sofreram corrosão, apresentaram melhor distribuição dos elementos de liga e do cobre implantado em comparação com as regiões com maior incidência de pites. A maior intensidade de pites foi encontrada para a amostra com maior dose de cobre implantado (10^{16} íons.cm⁻² de cobre).

Palavras-chave: Implantação iônica. Íons de Cobre. AISI 304. Corrosão.

ABSTRACT

The bactericidal effect of copper ions is well known; however, the inhibitory activity depends directly on the concentration of these ions in the base material. However, this concentration should be controlled because the excess of these ions can be toxic and the implantation of copper may compromise the corrosion resistance of the metal substrate. The bactericidal property is desirable for application in metal alloys used in the several sectors, in the asepsis of materials that have direct contact with by-products that require high purity and with very low contamination rates. The AISI 304 austenitic stainless steel is widely used because of its mechanical properties and corrosion resistance. Considering this, the AISI 304 is the focus of the present study, mixing the natural anticorrosive characteristics with the oligodynamic aseptic from the copper ions doping. The corrosion resistance of AISI 304 stainless steel with different doses of implanted copper (10^{15} ions.cm⁻² and 10^{16} ions.cm⁻²) was evaluated by monitoring the open circuit potential and cyclic voltammetry in an electrolytic solution of NaCl 3,5% by weight. Through computational simulations, it was predicted that in the chosen parameters, the implantation depth of the ions in the substrate reached up to 40 nm from the surface, with a peak concentration, higher copper content, at the depth of 12 nm. The samples with doses of 10^{15} ions.cm⁻² of copper had the pit potential similar to the austenitic stainless steel AISI 304 without implantation of Cu. In EDS analysis, it was observed that the areas that did not undergo corrosion had better distribution of the alloying elements and of the implanted copper compared to the regions with a higher incidence of pitting. The highest pitting intensity was found for the sample with the highest dose of implanted copper (10^{16} ions.cm⁻² copper).

Keywords: Ion Implantation. Copper ions. AISI 304. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Série 300 dos aços inoxidáveis	19
Figura 2 – Diagrama de Pourbaix.....	27
Figura 3 – Formas usuais de corrosão	28
Figura 4 – Técnica de isolamento de metais distintos	30
Figura 5 – Forma visual da corrosão por pite	31
Figura 6 – Implante dentário com incidência de pite profundo e sulcos	32
Figura 7 – Forma visual e mecanismo da corrosão por frestas.....	33
Figura 8 – Formação e proliferação do biofilme	34
Figura 9 – Conceito de um implantador Tandem padrão	37
Figura 10 – Atuação do dispositivo de GD-OES	42
Figura 11 – Layout principal de um sistema de espectrometria GD-OES	42
Figura 12 – Convenção para entendimento das curvas de Potencial x Corrente.....	43
Figura 13 – Célula eletroquímica padrão e Curva típica de polarização	44
Figura 14 – Gráficos típicos da voltametria cíclica	45
Figura 15 – Interferômetro de Michelsons	47
Figura 16 – Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.....	49
Figura 17 – Amostras com incidência do processo de implantação iônica	52
Figura 18 – Curvas de potencial de circuito aberto x tempo obtidas para as amostras de aço AISI 304 puro e com implantação de íons cobre	53
Figura 19 – Curvas de voltametria cíclica para as amostras do sistema.....	54
Figura 20 – Visualização aparente e MO do aço AISI 304 sem íons implantados. ...	57
Figura 21 – Visualização aparente e MO do aço AISI 304 com 10^{15} íons.cm ⁻² de cobre implantados	58
Figura 22 – Visualização aparente e MO do aço AISI 304 com 10^{16} íons.cm ⁻² de cobre implantados	58
Figura 23 – Caracterização por MEV do aço AISI 304 sem íons implantados	60
Figura 24 – Caracterização por MEV do aço AISI 304 com 10^{15} íons.cm ⁻² de cobre implantados	61
Figura 25 – Caracterização por MEV do aço AISI 304 com 10^{16} íons.cm ⁻² de cobre implantados	62
Figura 26 – Caracterização por EDS do aço AISI 304 sem íons implantados.....	64

Figura 27 – Caracterização por EDS do aço AISI 304 com 10^{15} íons.cm ⁻² de cobre implantados.....	65
Figura 28 – Caracterização por EDS do AISI 304 com 10^{16} íons.cm ⁻² de cobre implantados.....	66
Figura 29 – Imagens em 3D da topografia para os sistemas estudados.....	67
Figura 30 – Morfologia superficial e gráficos do perfil de profundidade de alguns dos pites incidentes da amostra do aço AISI 304 sem íons implantados.....	68
Figura 31 – Morfologia superficial e gráficos do perfil de profundidade de alguns dos pites incidentes da amostra do aço AISI 304 com dose de 10^{15} íons.cm ⁻² de cobre implantados.....	69
Figura 32 – Morfologia superficial e gráficos do perfil de profundidade de alguns dos pites incidentes da amostra do aço AISI 304 com dose de 10^{16} íons.cm ⁻² de cobre implantados.....	69
Figura 33 – Mapeamento dos principais elementos da amostra de aço AISI 304 sem íons de cobre implantados	72
Figura 34 – Mapeamento dos principais elementos da amostra de aço AISI 304 com dose de 10^{15} íons.cm ⁻² de cobre implantados	72
Figura 35 – Mapeamento dos principais elementos da amostra de aço AISI 304 com dose de 10^{16} íons.cm ⁻² de cobre implantados	73
Figura 36 – Simulação de profundidade de implantação dos íons pelo SRIM	73
Figura 37 – Curvas de OCP x t para amostras de aço AISI 304 sem íons de cobre implantados - triplicata	83
Figura 38 – Curvas de OCP x t para amostras de aço AISI 304 com 10^{15} íons.cm ⁻² de cobre implantados	83
Figura 39 – Curvas de OCP x t para amostras de aço AISI 304 com 10^{16} íons.cm ⁻² de cobre implantados.....	84
Figura 40 – Curvas de polarização cíclica do aço AISI 304 sem íons de cobre implantados.....	84
Figura 41 – Curvas de polarização cíclica do aço AISI 304 com 10^{15} íons.cm ⁻² de cobre implantados	85
Figura 42 – Curvas de polarização cíclica do aço AISI 304 com 10^{16} íons.cm ⁻² de cobre implantados	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Série galvânica em água do mar	29
Tabela 2 – Análise de filmes finos por remoção de matéria GD-OES.....	41
Tabela 3 – Valores dos Potenciais de corrosão, pite e ΔE para as amostras	55
Tabela 4 – Parâmetros de rugosidade para as amostras do aço AISI 304	67
Tabela 5 – Parâmetros obtidos para os sistemas estudados	70

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Ø	-	Diâmetro;
°C	-	Graus Celsius;
ΔG	-	Energia livre de Gibbs;
μm	-	micrômetros;
Å	-	Ångstrom;
A	-	Ampere;
AFM	-	Atomic Force Microscope
Ag	-	Prata;
Cl	-	Cloro;
Cu	-	Cobre;
E	-	Potencial do Eletrodo;
E _{corr}	-	Potencial de corrosão;
E _{pa}	-	Potencial de pico anódico;
E _{pc}	-	Potencial de pico catódico;
E _{pit}	-	Potencial de pite;
E _{prot}	-	Potencial de proteção;
E _{rev}	-	Potencial de reversão;
ECS	-	Eletrodo de calomelano saturado;
EDS	-	<i>Energy Dispersion Spectrometry</i> ;
eV	-	Elétron-Volt;
Fe	-	Ferro;
GD-OES	-	<i>Glow Discharge-Optical Emissions Spectroscopy</i> ;
I _{corr}	-	Corrente de corrosão;
ICP-OES	-	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry;
IBAD	-	<i>Ion Beam Assisted Deposition</i> ;
keV	-	Quilo elétron-Volt;
kV	-	Quilo Volt;
M	-	Molar;
mA	-	miliampére;
MeV	-	Mega elétron-Volt;
MEV	-	Microscópio eletrônico de varredura;

mm	-	Milímetros;
MM	-	Massa molecular;
M ⁿ⁺	-	Representação genérica de íons metálicos;
mV	-	miliVolt;
Na	-	Sódio;
ne ⁻	-	Número de elétrons;
nm	-	Nanômetros;
O	-	Oxigênio;
OCP	-	<i>Open Circuit Potential</i> ;
PIB	-	Produto Interno Bruto;
ppb	-	Partes por bilhão;
PVD	-	<i>Physical Vapor Deposition</i> ;
Ra	-	Rugosidade média aritmética (linha média);
Rp	-	Altura do pico máximo (linha média);
Rq	-	Desvio quadrático da rugosidade (linha média);
Rv	-	Profundidade máxima do vale (linha média);
Rz	-	Altura máxima entre os extremos (linha média);
Rn ⁺	-	Representação genérica da redução dos íons;
s	-	Segundo;
Sa	-	Rugosidade média aritmética (ff);
Sp	-	Altura do pico máximo (ff);
Sq	-	Desvio quadrático da rugosidade (ff);
Sv	-	Profundidade máxima do vale (ff);
Sz	-	Altura máxima entre os extremos da superfície (ff);
SRIM	-	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i> ;
T	-	Tempo;
u.a.	-	Unidades arbitrárias;
V	-	Volt;
Z	-	Número atômico;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo geral.....	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1	AÇO INOXIDÁVEL	18
2.2	COBRE.....	21
2.3	CORROSÃO.....	23
2.3.1	Formas de Corrosão	28
2.3.1.1	Corrosão galvânica.....	28
2.3.1.2	Corrosão por pite ou puntiforme	30
2.3.1.3	Corrosão por frestas.....	32
2.4	ÍONS COMO AGENTES BACTERICIDAS	33
2.5	IMPLANTAÇÃO IÔNICA	37
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
2.6.1	Glow discharge-optical emission spectroscopy (GD-OES).....	40
2.6.2	Monitoramento do OCP e Voltametria Cíclica.....	42
2.6.3	Interferometria óptica.....	46
3	METODOLOGIA	48
3.1	MATERIAIS	48
3.1.1	Preparação das amostras	48
3.2	AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	49
3.2.1	Implantação Iônica	49
3.2.2	Caracterização Eletroquímica	50
3.2.3	Caracterização Morfológica e Composição Química	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	51
4.1.1	Implantação Iônica	51
4.1.2	OCP e Voltametria Cíclica.....	52
4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA.....	57

4.2.1	Caracterização por Microscopia Óptica	57
4.2.2	Caracterização por Microscópio Eletrônico de Varredura.....	59
4.2.3	Caracterização por EDS.....	63
4.2.4	Caracterização Morfológica por Interferometria.....	67
4.2.5	Caracterização por GD-OES e Simulação de Profundidade	71
5	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS.....	77
	ANEXO A – GRÁFICOS COMPLEMENTARES.....	83

1 INTRODUÇÃO

A busca incessante pelo desenvolvimento de novos materiais é dada pela necessidade de aprimorar suas propriedades para dada aplicação. Melhorias em termos de vida útil, dureza, compatibilidade com tecidos vivos, alterações de condutividade elétrica são apenas exemplos práticos que utilizam dessa ação combinatória de elementos. Ferramentas de corte, biomateriais, catalisadores, até mesmo a adaptação de amostras para habilitar sua utilização em técnicas analíticas são exemplos de aplicações diretas no setor industrial [1-3].

Tal escolha considera as propriedades de materiais ou ligas diversas, objetivando o melhor custo benefício para dada aplicação. Por exemplo, na área da saúde, a escolha de uma liga metálica é motivada pela combinação de características específicas de cada elemento na concentração adequada para obter excelentes propriedades mecânicas e ótima biocompatibilidade com o receptor. No entanto, a propriedade bactericida pode ser também desejada, e nesse caso a implantação iônica de íons de prata ou cobre tem sido proposta para auxiliar na assepsia de efeito oligodinâmico para prevenção de infecções [4-6].

A propriedade bactericida também é desejável para aplicação em ligas metálicas empregadas nos setores alimentício e farmacêutico. Na assepsia de tanques ou materiais que tenham contato direto com subprodutos que necessitam alta pureza e com índices de contaminação cada vez menores.

O aspecto interessante dos agentes bactericidas é a ação pelo toque, onde qualquer superfície com essa característica pode eliminar naturalmente grande parte dos microrganismos nocivos. Desta forma, tal tecnologia pode ser transmitida para inúmeras aplicações como salas cirúrgicas, mesas de preparação de alimentos, tanques de armazenagem, itens de toque direto no cotidiano como maçanetas, material comunitário em salas de aula e etc.

O efeito bactericida dos íons cobre é bem conhecido, no entanto este mecanismo não é totalmente compreendido. Todavia, essa atividade inibitória depende diretamente da concentração de íons encontrados no material base, que deve ser controlada, pois o excesso destes íons pode resultar num efeito tóxico à saúde humana [7,8].

Por outro lado, materiais em contato direto com ambientes agressivos e solicitações mecânicas, como no caso de artigos de implantação como próteses,

podem sofrer corrosão. Isto prejudica sua finalidade bactericida, propriedades mecânicas e favorece a lixiviação de metais para o organismo humano, propiciando a metalose [9-11] com posterior sensibilidade a metais liberados no organismo e consequentemente efeitos adversos. Existe também a preocupação pelo efeito carcinogênico ocasionado por exposição prolongada ao material implantado [11]. Em contato com alimentos, os resíduos de corrosão ou lixiviação de metais dopantes, podem gerar sais tóxicos que inviabilizam o consumo e são perceptíveis por alterações de cor, odor e sabor.

Por mais trivial que o ato de escolher uma classe de material possa parecer, cada elemento ali contido possui o poder de modificar um processo ao ponto de torná-lo uma inovação ou um problema futuro. Nesse contexto, independente do setor industrial aplicado, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o efeito de diferentes concentrações de íons de cobre (considerando sua ação bactericida), implantados em um substrato de aço inoxidável AISI 304 sobre a resistência à corrosão em uma solução eletrolítica de NaCl 3,5 %.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Analisar o comportamento quanto à resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 com diferentes doses de íons de cobre implantados em sua superfície em solução eletrolítica de NaCl 3,5 % em peso.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Implantar íons de cobre em substratos de aço inoxidável AISI 304 com doses de 10^{15} íons.cm⁻² e 10^{16} íons.cm⁻² que apresentem características bactericidas constatadas.
- b) Determinar a resistência à corrosão do aço AISI 304 em meio agressivo e comparar entre as amostras implantadas e o substrato pela análise de OCP e curvas de voltametria cíclica.
- c) Caracterizar a morfologia das amostras do aço AISI 304 com íons de cobre implantados e do substrato através das análises de MO, MEV, EDS, GD-OES e interferometria óptica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

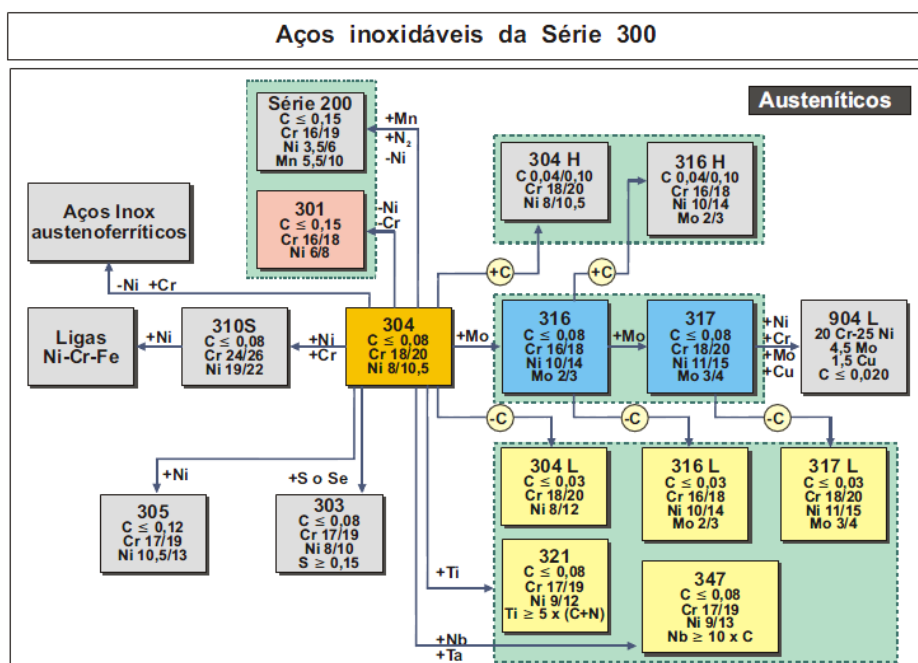
2.1 AÇO INOXIDÁVEL

A *American Society of Metals* denota que para ser classificada como aço inoxidável com propriedades aceitáveis, a liga metálica deve possuir uma matriz de ferro com pelo menos 12 % de cromo em sua composição. Outros autores afirmam que um aço já pode ser considerado inoxidável a partir do mínimo de 4 % de cromo em sua composição, todavia é normalmente encontrado com concentração de cromo acima dos 10 % devido ao incremento da resistência aos efeitos corrosivos [13-16]. O aumento da proteção contra corrosão é comumente relacionado com aumento do teor de cromo na liga, que por sua vez, pode chegar a 30 % [14]. Além da composição, também influenciam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis:

- a) Método de fabricação;
- b) Tratamento térmico;
- c) Condições superficiais.

A resistência à corrosão depende fortemente da microestrutura do material, que por sua vez resulta da composição e meio de processamento [15]. Existem diversas estruturas cristalinas para o aço inoxidável, dentre elas, uma das mais visadas é a série 300 em sua forma austenítica, microestrutura cúbica de face centrada, que apresenta variações conforme ilustra a Figura 1. Em comparação com os martensíticos e ferríticos, os aços inoxidáveis austeníticos apresentam melhor resistência à corrosão [16].

Figura 1 – Série 300 dos aços inoxidáveis



Fonte: adaptado de [16].

Para cada aplicação, o tipo ou composição do aço inoxidável deve ser escolhido de acordo com o processo a ser utilizado como, por exemplo, no setor alimentício onde é desejável resistência à corrosão por pite, à corrosão intersticial e por fadiga. Uma liga vastamente utilizada é o aço AISI 304 por seu custo benefício em termos de valores de mercado e propriedades. O aço AISI 304 apresenta ampla gama de temperaturas de trabalho desde condições de criogenia até 1.150 °C, tendo muita aplicabilidade, dificilmente alcançada por outros materiais [16]. Para este tipo de aço, dentre mil casos, 38 % envolvem corrosão sob cargas de tensão, 25 % relacionada a corrosão por pites, 18 % propiciada pela corrosão uniforme generalizada, 11 % de intergranular, com somente 8 % nas demais classificações de corrosão [15]. Por ser de interesse industrial direto, o aço AISI 304 é o foco do presente estudo, mesclando as características anticorrosivas naturais com a assepsia oligodinâmica proveniente da dopagem com íons de cobre.

O aço inoxidável tem boa aplicabilidade em ácidos minerais, porém sua resistência fica à mercê da capacidade de oxidação do ácido em questão e da concentração de íons de hidrogênio. Ácidos orgânicos são, geralmente, menos agressivos que ácidos inorgânicos, no entanto o aço inoxidável ainda apresenta suscetibilidade à corrosão pela presença de impurezas no material. Em sua fase

austenítica, a baixas temperaturas e ambiente seco, o aço, resiste a gases com fluoretos ou cloretos. Essa compatibilidade acaba ao menor sinal de umidade, causando ataque acelerado, especialmente por pites [14].

A resistência à corrosão do aço AISI 304, é relatada na literatura, para soluções cloradas em concentrações de 0,5 até 2 M. O autor menciona que soluções acidificadas contendo cloretos tendem a degradar lentamente a característica protetiva do aço inoxidável, agravadas com o aumento da temperatura, propiciando a corrosão por pites e corrosão sob tensão [17]. Para aplicações em ambientes reativos deve-se levar em conta todas as formas de corrosão, juntamente com nível de incidência de impurezas e aeração do sistema. Por exemplo, ambientes marinhos são agressivos e algumas classes dos aços inoxidáveis apresentam boa resistência, porém esse meio não é homogêneo e cada local apresenta diferentes minerais, sempre é indicado realizar estudos *in loco* para determinar a melhor escolha de material.

Na metalurgia, a solidificação da liga austenítica, dependendo dos teores dos elementos adicionados e da velocidade de resfriamento, forma-se uma região bifásica, o que promove a formação de regiões de heterogeneidade das propriedades mecânicas e químicas. Estruturas bifásicas, proporcionam menor resistência a meios oxidativos, sendo um ponto crítico a ser evitado. Por esse motivo, uma única fase do aço inoxidável austenítico é visada na preparação de materiais. Estruturas bifásicas também podem ser obtidas posteriormente ao processo de fabricação do aço. Um exemplo prático de formação de estruturas diferenciadas é pelo processo de soldagem [16].

Um método para contornar a corrosão do aço inoxidável em certos ambientes, como o caso do contato com H_2SO_4 , seria a deposição de filmes, que permitem reduzir o potencial do hidrogênio, favorecendo a formação parcial da camada passiva. A camada oxidada pode ser composta principalmente por Cr_2O_3 , Cu^0 , CuSO_4 , Fe_2O_3 e FeSO_4 [18]. Em ligas ou meios sulfurosos a solução encontrada pode ser a adição de cobre, onde dependendo do potencial aplicado, há formação benéfica de compostos insolúveis que inibem o efeito danoso do enxofre. Pode também ser estável em meios com cloretos, encontrado como cobre metálico, CuCl_2 solúvel, CuCl insolúvel e íons Cu^{2+} [19].

Na literatura, também existe a possibilidade de resultados negativos relacionados ao efeito protetivo do aço inoxidável. No tratamento térmico de envelhecimento do aço inoxidável austenítico, surge a formação da fase ϵ -Cu que são pequenos aglomerados na matriz austenítica. Quando precipitada na camada passiva do material, cria um par galvânico do contato entre fases e a superfície reativa do metal que resulta na descontinuidade do filme passivo com pontos mais suscetíveis ao ataque corrosivo. Em solução de NaCl fica evidenciado o aumento do dano causado ao material, pois tal fase possui baixa resistência a cloretos e a consequente diminuição da resistência à corrosão por pite [20].

No processo de corrosão localizada por pite do aço inoxidável com adição de cobre, o fundo da cavidade do pite é considerado uma zona ativa, onde naturalmente, espera-se que a concentração de cobre metálico nessa área cresça aderindo-se as paredes da cavidade. Assim supõe-se que o cobre metálico retarda a formação do filme passivo, pois permanece na superfície como um invólucro, impedindo que os átomos de ferro e cromo se oxidem. Fato que diminui a resistência à corrosão por pites [19]. Outra teoria sugere que o filme passivo do aço inoxidável pode se tornar instável com a adição do cobre, havendo incidência de corrosão localizada com posterior estabilização do pite em si [21].

2.2 COBRE

Cobre e suas ligas têm sido vastamente utilizadas para aplicações que requerem resistência à corrosão por um custo moderado. Em condições de temperatura 290 a 400 °C, as ligas de cobre são superiores aos aços inoxidáveis. Apresentam resistência a incrustações biológicas, soluções salinas, neutras ou soluções levemente alcalinas [14].

O cobre ainda é visado para aplicação em ambientes que prezam pela higiene, como é o caso dos ramos da saúde e alimentar. Sua característica natural bactericida pode ser de grande valia contra microrganismos patogênicos. Sob certas condições de operação, concentração, umidade, temperatura e tipo de microrganismo envolvido, o cobre pode evitar o crescimento do biofilme prevenindo maiores complicações. Todavia a concentração de cobre deve ser dosada para não atingir níveis tóxicos para saúde humana [22].

Pertence ao grupo de metais nobres sendo quase quimicamente inerte, como indica sua presença no solo em estado nativo. O cobre e suas ligas são catódicos em relação à maioria dos metais industriais. Ligas com alto teor de cobre apresentam resistência análoga à do cobre não ligado. Nas ligas mais ricas em elementos de adição, como Ni, Al e Sn, estes aumentam consideravelmente a resistência do cobre a diferentes modos de corrosão, enquanto o zinco e ferro podem alterar em certas condições [23]. Sendo estáveis em diversos ambientes, as ligas de cobre também apresentam resistência à bioencrustação [22].

Os riscos de corrosão localizada são consideravelmente reduzidos quando as áreas catódicas são pequenas em relação às áreas anódicas, sendo praticamente nulos nos meios pouco condutores. Quando os produtos de corrosão são insolúveis eles podem, em razão da sua resistividade geralmente elevada, formar camadas isolantes entre os dois elementos ou entre elemento e o meio para limitar a corrosão [23].

Em contato com alimentos e bebidas, o cobre e suas ligas são resistentes à corrosão. No entanto, deve-se ter em mente que pode haver traços de cobre no produto final, alterando coloração e paladar. Em alguns casos, recomenda-se utilizar revestimento de estanho para contornar prováveis problemas de corrosão e alteração do produto em contato [14].

Há relatos de efeitos de íons de cobre e prata em materiais biomédicos relacionando características bactericidas e corrosivas. A implantação foi realizada em substratos de titânio, Ti-Al-Nb e aço inoxidável 317L. Os autores obtiveram sucesso com os íons de prata, porém o cobre incorporado apresentou indícios de redução da proteção contra corrosão do substrato nos meios analisados utilizando solução de Hank como meio eletrolítico [24]. Em outros estudos, a adição de Cu nos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos melhorou a resistência a corrosão em meio H_2SO_4 apresentando supressão da dissolução ativa [25].

Estudos realizados com quantidades de cobre em até 3% em peso na composição de ligas de aços inoxidáveis, afirmam que o potencial de pite diminui em meio NaCl desareado. Contudo, não foi verificada a influência sobre o início ou propagação do processo de corrosão, mas sim na cinética de repassivação. O cobre tende a aumentar o valor de corrente retardando a habilidade de repassivação do material [19]. Outro estudo relata que com adições semelhantes de cobre no aço

AISI 304 e no AISI 316 observou-se o favorecimento da nucleação do pite com inibição do seu crescimento, em solução de NaCl 3,5 %. Adição de Cu reduziu o potencial de pite, no entanto, os potenciais de corrosão e de repassivação não apresentaram variações significativas com a adição do elemento [26].

Visto que o potencial de dissolução depende da concentração do meio, temperatura, sinergia dos elementos envolvidos e composição do material proveniente da indústria, ainda existe a dificuldade de exprimir um mecanismo genérico para esse efeito. Aparentemente, ainda falta um entendimento completo do comportamento corrosivo do cobre. Todavia, cada circunstância é relativa a um meio específico e concentração do material dopante na matriz, nesse caso, do aço inoxidável. O que ressalta a importância de estudos voltados para materiais e seu comportamento [19,27].

2.3 CORROSÃO

Dados sugerem que há perdas econômicas significativas relacionadas à corrosão que incidem em torno de 3% do PIB de um país plenamente desenvolvido por ano. As perdas econômicas continuam a aumentar com relação aos custos indiretos, dobrando o valor mencionado anteriormente. Podem ser classificadas em diretas: a) custos de substituição; b) custos e manutenção dos processos de proteção e classificadas em indiretas: a) paralisações acidentais; b) perda de produto; c) perda de eficiência; d) contaminação; e) superdimensionamento [12].

A corrosão é um processo eletroquímico naturalmente espontâneo e ocorre no contato entre superfície e meio. Por mais resistente que um material possa ser, principalmente no caso dos metais, sempre há um meio suscetível ao ataque. Por exemplo, o aço inoxidável AISI 304, escolhido como metal base do presente estudo, é dotado de uma excelente característica de retardo da propagação corrosiva em meios agressivos, porém é ineficiente em ambientes que apresentam cloretos.

Métodos de limpeza localizada, *clean in place*, também são foco de diversos estudos a fim de compreender a aceitabilidade dos aços inoxidáveis em determinados processos, assim como sua susceptibilidade aos detrimientos causados por produtos de corrosão [28]. Na indústria, costuma-se dizer que a assepsia final de materiais e equipamentos reside apenas entre 5 a 10 % proveniente exclusivamente de sanitizantes, o restante é dado pela limpeza

mecânica com soluções diluídas, água e detergentes [29]. O atrito contínuo, tanto na própria agitação do processo de fabricação do produto, como na assepsia pode ser entendido como um caso propício para o estudo da degradação do sistema.

Para dado material, o processo de degradação pode ser visto como um ataque destrutivo caracterizado por interações químicas e eletroquímicas. Dentre os metais, os que sofrem o processo de redução são denominados cátodos. Os que liberam seus íons em solução e emitem os elétrons, ou seja, se oxidam, são denominados ânodos. A taxa de redução deve ser equivalente à taxa de oxidação, assim o acúmulo líquido de cargas elétricas dos elétrons e íons não é possível [30]. Qualquer precipitado que extraia elementos importantes para resistência à corrosão da solução sólida ou gere fases que são mais catódicas ou anódicas à matriz, tem o potencial de reduzir a resistência à corrosão de metais como o aço inoxidável [14].

Reações anódicas metálicas são conceitualmente simples, onde todo metal oxidado apresenta estados de maior valência. A formação de íons metálicos dos elementos ligantes é dada como resultado. Elementos que apresentam múltiplos estados de valência, certamente, incidirão em múltiplos estágios de corrosão. Reações catódicas são consideradas as mais complicadas de prever, sendo possível categorizá-las nas seguintes reações de redução [31]:

- a) Evolução de hidrogênio: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$
- b) Redução de oxigênio em solução ácida: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- c) Redução de íon metálico: $\text{M}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^{2+}$
- d) Deposição metálica: $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}$
- e) Redução de oxigênio em solução neutra: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Toda corrosão que é favorecida pelo fenômeno da umidade é chamada de corrosão úmida. A umidade produzida por qualquer meio, desde intempéries, fluidos corporais ou simplesmente um solo úmido, mesclada com poluentes gasosos ou sais externos, forma uma solução condutora de elétrons e, conseqüentemente, de eletricidade. Para essa solução dá-se o nome de eletrólito. A corrosão em soluções eletrolíticas ocorre por formação de pilhas eletroquímicas denominadas pilhas de corrosão, onde a diferença de potenciais pode ser explicada por [32,33]:

- a) Heterogeneidade do material;
 - Geometria;
 - Diferentes fases metalúrgicas;
 - Defeitos cristalinos;
 - Diferença de tamanho de grãos;
 - Inclusões.
- b) Estrutura:
 - Materiais diferentes.
- c) Meio corrosivo:
 - Aeração;
 - pH;
 - Convecção;
 - Temperatura.

Poucos metais podem advir naturalmente no estado elementar, como é o caso do ouro, metal nobre encontrado na natureza em uma forma estável. Os metais, geralmente são encontrados na sua forma de sulfetos metálicos ou óxidos. O próprio ferro, elemento vastamente utilizado na indústria, encontrado na natureza está na forma do óxido Fe_2O_3 , dado pelo nome de hematita. O metal puro em contato com o ambiente tende a retornar espontaneamente a esse estado, onde a ferrugem Fe_2O_3 hidratado é praticamente o processo inverso da siderurgia. Pode-se dizer que o produto da corrosão tende a ser o mais próximo do originalmente extraído [12].

Os principais elementos que se destacam como elementos para melhorar a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico são [14]:

- a) Cromo: responsável pela formação da camada passiva de óxido de cromo. Considerado como o principal elemento protetor de ligas;
- b) Níquel: elemento estabilizador da fase austenítica dos aços inoxidáveis. Auxilia na repassivação do metal, especialmente em ambientes redutores;
- c) Manganês: incrementa a resistência a corrosão, principalmente a por pites. Age como estabilizador da austenita durante a formação da liga.
- d) Molibdênio: em contato com o cromo intersticial, auxilia na estabilização do filme passivo. A literatura relata sua efetividade contra corrosão puntiforme e intersticial [14,33].

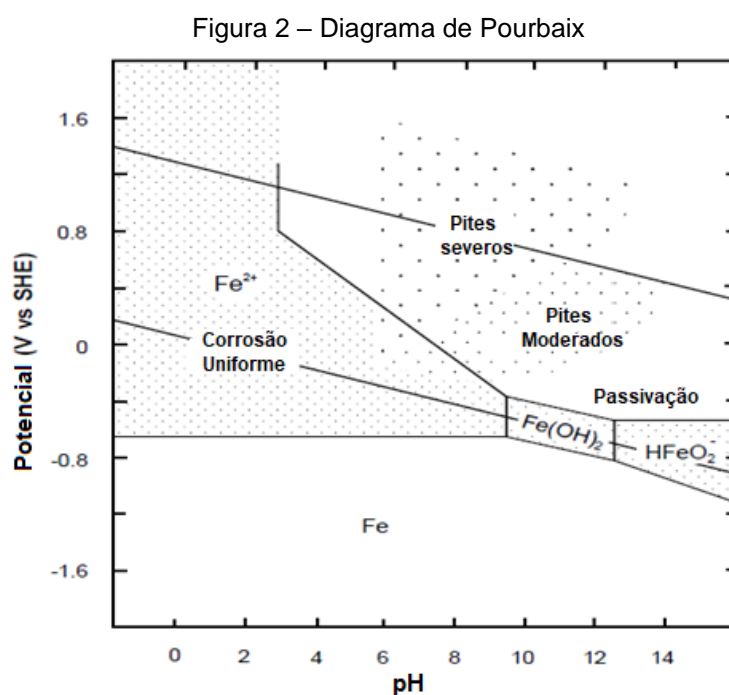
Assim como o molibdênio, o nitrogênio aumenta a resistência do aço inoxidável austenítico ao pite e retarda a formação da fase sigma durante a formação do material. Em dadas condições de operação e meio, diminui tanto o potencial de passivação quanto a densidade de corrente de passivação do material, onde esse decréscimo facilitará o crescimento da camada passiva e prevenção da corrosão [33].

Qualquer material que mantenha contato com seres humanos, para estar apto a sua utilização, deve atender, entre diversos requisitos, à proteção a corrosão. Um fator importante é a toxicidade do material, uma vez que não pode apresentar traços de componentes nocivos para a saúde. Dessa forma, a indústria deve remover qualquer substância indesejada ou garantir que esta seja mantida nos interstícios da estrutura do material criado. Por ventura, íons tóxicos podem ser gradualmente liberados, porém não devem ser cumulativos a ponto de incidir numa resposta imunológica tardia [34].

Alguns metais, em quantidade mínima, apresentam razoável compatibilidade com o corpo humano e não propiciam atividade macrofágica significativa, porém estudos periódicos devem ser realizados para minimizar inconvenientes. Atualmente são utilizados diversos materiais e composições na indústria médica. Os mais utilizados são derivados de ligas de titânio e cobalto juntamente com aços inoxidáveis. O aço inoxidável ainda é intensamente utilizado, além de apresentar um custo menor e com melhor usinabilidade, ele pode ser mais indicado do que o próprio titânio para certas aplicações. Um dos motivos é por apresentar módulo de elasticidade mais compatível com alguns tecidos do corpo humano e onde a integração óssea do titânio não seja desejada [35].

Nem sempre efeitos corrosivos são vistos de forma prejudicial. Pode-se utilizar subprodutos de corrosão ou oxidação de forma benéfica. Um caso clássico é a oxidação negra para peças metálicas, que preza a proteção superficial, tanto no quesito protetivo como estético. Na superfície, formam-se compostos binários formados por átomos de um elemento com o oxigênio. No caso da oxidação negra, forma-se um óxido de ferro chamado magnetita, um mineral magnético composto de ferro II e ferro III com composição Fe_3O_4 facilmente identificada pela cor negra característica [36,37].

Uma ferramenta para tomar de base em decisões de projeto é o diagrama E-pH ou diagrama de Pourbaix, Figura 2. Este apresenta a estabilidade de um metal e seus produtos de corrosão em função do um potencial e pH da solução, útil para compreender os fenômenos eletroquímicos e termodinâmicos que provavelmente ocorrerão. É baseado na equação de Nernst e em dados de solubilização para vários compostos metálicos. O diagrama representa condições de equilíbrio e não pode ser utilizado para prever parâmetros cinéticos como taxa de corrosão. Recomenda-se utilizar as informações nele contidas como um guia relacionado a probabilidade, pois pode ocorrer reações paralelas ou diferenças na pureza de materiais que levarão a discordâncias de informação [31].

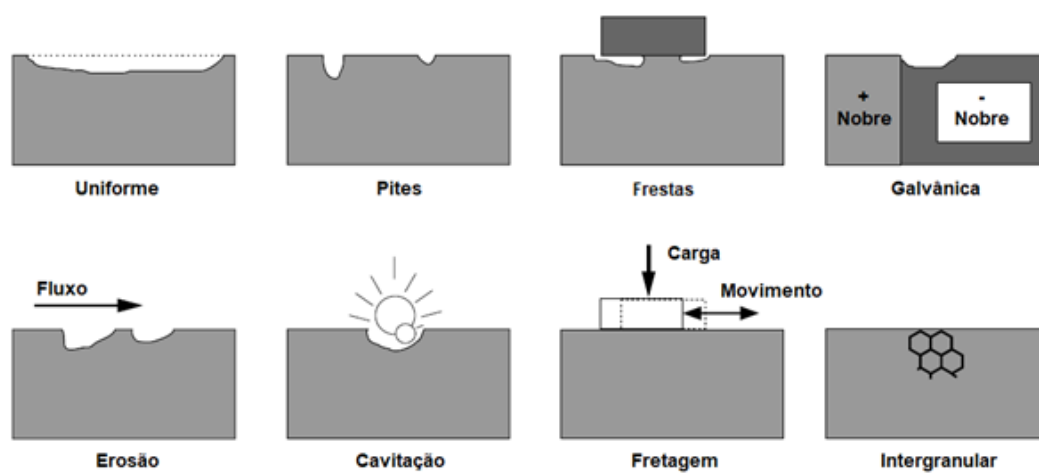


Fonte: adaptado de [38].

2.3.1 Formas de Corrosão

Existem diversas classificações para a corrosão, porém serão discutidas apenas as mais incisivas para o presente estudo, as demais serão apenas citadas. Na Figura 3 é possível visualizar algumas formas prévias de corrosão e seus efeitos adversos nos materiais.

Figura 3 – Formas usuais de corrosão



Fonte: adaptado de [38].

2.3.1.1 Corrosão galvânica

Resulta do contato elétrico entre metais de diferentes potenciais em um meio corrosivo [40]. É de praxe utilizar tabelas de séries galvânicas, Tabela 1, para analisar detalhes de como a corrente galvânica irá fluir entre os metais e qual irá corroer. É ideal ter em mente que mudanças na temperatura e composição do eletrólito podem diferir das informações dadas e consequentemente alterando a posição de alguns materiais perante a tabela [31].

As áreas de contato dos materiais envolvidos são determinantes que indicarão velocidade de reação. Se a área do metal anódico é muito diminuta, em relação a do metal catódico, a corrosão do metal anódico será bastante acelerada. O sentido da corrente é dado pela saída do ânodo, entrada na solução e consequentemente para o cátodo [36]. Devido aos diversos elementos contidos em uma pilha galvânica, existe a possibilidade de a mesma prover a indução de corrente elétrica para o sistema. Outra possibilidade é a indução pelo contato com outros pares galvânicos,

originando as chamadas pilhas galvânicas complexas, dificultando a identificação do catodo e do anodo [33].

Tabela 1 – Série galvânica em água do mar

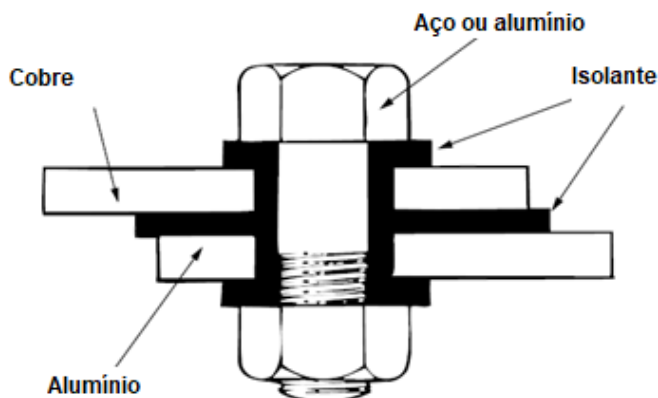
+ ATIVO ↑	Magnésio	Cobre	↓ + NOBRE
	Zinco	Níquel	
	Berílio	Prata	
	Alumínio 3S	Titânio	
	Aço baixo carbono	Grafite	
	Liga de aço carbono	Ouro	
	Ferro fundido	Platina	

Fonte: adaptado de [31].

Um exemplo prático encontrado na indústria são os tanques de aço AISI 304 para fervura de mosto com aquecimento localizado somente na parte inferior e baixa eficiência de mistura motorizada ou recirculação do produto interno é outro fator que pode gerar variações de potencial e formar uma pilha eletroquímica. Resulta em diferenças de concentração e posteriormente formação de pilhas de concentração iônica ou pilha de aeração diferencial [33]. Em qualquer meio, alguns cuidados para diminuir a propensão este tipo de corrosão, são dados como [31,36]:

- Evitar acoplar metais que estão muito distantes na tabela galvânica;
- Partes anódicas substituíveis e confeccionadas com espessura considerável para prover uma vida útil maior;
- Evitar efeito área, anodo pequeno e cátodo grande;
- Metais de sacrifício podem ser instalados para prover proteção adicional;
- Alocação de isolantes para eliminar o contato elétrico, Figura 4.
- Adicionar revestimentos ou inibidores.

Figura 4 – Técnica de isolamento de metais distintos

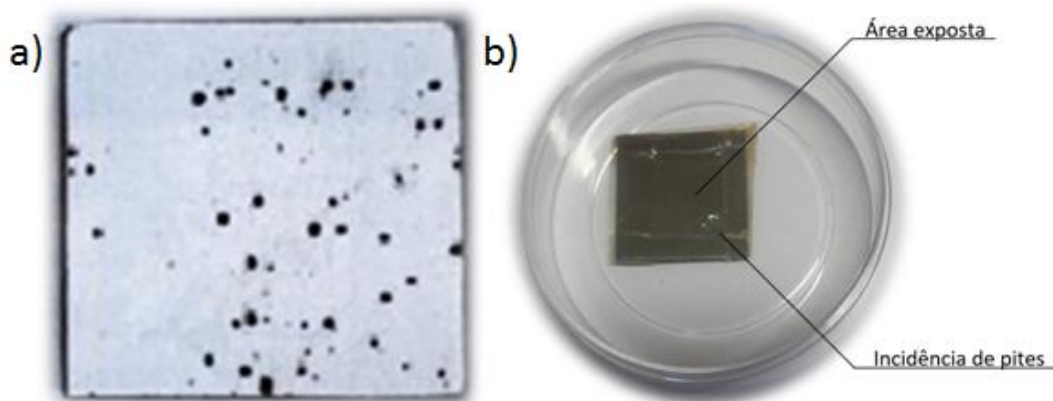


Fonte: adaptado de [38].

2.3.1.2 Corrosão por pite ou puntiforme

É associada com uma descontinuidade do filme passivo, através de uma imperfeição ou inclusão de outros átomos na superfície do material. Também é iniciada em falhas de revestimentos protetores que deixam áreas expostas ou com concentrações diferentes de elementos. Geralmente associada com cloretos, onde de forma seletiva, atacam determinada região do metal formando pequenos furos como ilustra a Figura 5. É agravado pelo acréscimo de temperatura [40]. Uma das maneiras de estimar se o material sofrerá ataque localizado é dado pelo potencial de pite. Algumas tabelas indicam os potenciais dos materiais em determinada solução em concentrações de cloretos, haletos, hipocloritos, temperatura e pH diferentes [16]. Não é incomum, para aços, encontrar reações de hidrólise do ferro no interior da cavidade de pite, onde dificulta a repassivação pelo decréscimo do pH local e pela migração de ânions agressivos devido ao efeito do campo elétrico. Nessas condições pode-se afirmar que é considerado um fenômeno auto catalítico [33].

Figura 5 – Forma visual da corrosão por pite



a) Incidência de pites em ambiente operacional Fonte: adaptado [41]

b) Incidência de pites induzido com NaCl 3,5% em laboratório Fonte: o autor (2017).

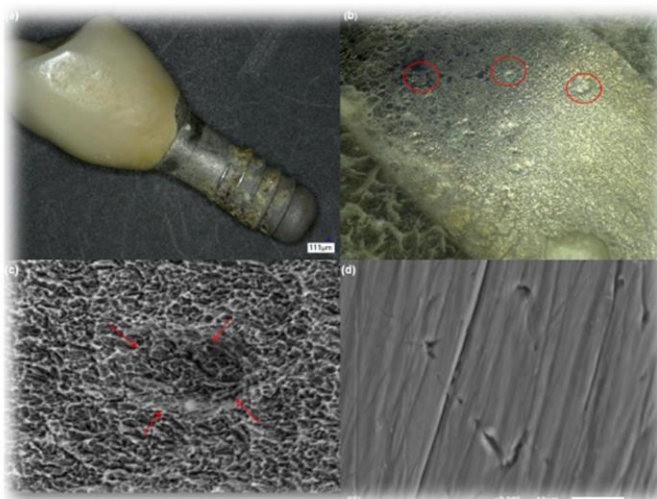
O percentual de perda de material é ínfimo, no caso da corrosão por pites, porém considerado uma das formas mais destrutivas da corrosão. Visualmente é difícil de detectar, Figura 6, pois são caracterizados por minúsculas perfurações, muito mais profundas do que o diâmetro superficial aparente e são camufladas pelos produtos formados durante a corrosão [36]. Na maioria dos casos relatados, a ocorrência de pites dá-se no sentido da gravidade. Eletrólitos com base contendo cloretos e expostos ao ar atmosférico apresentam a tendência de derivar íons Cl^- para o fundo do pite. Já, as moléculas O_2 tendem a reagir com moléculas de água na área superficial do metal. Através das reações abaixo, espera-se a formação de M^+Cl^- concomitante com íons OH^- , com posterior formação de ácido clorídrico, HCl , aumentando o grau de acidez do sistema. Espera-se também a formação de $\text{M}(\text{OH})_3$ dada como o produto final da corrosão do metal, mecanismos descritos nas Reações 1-5. No caso dos aços o produto será $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [42].



Efeitos preventivos podem ser dados: a) eliminação de cloretos; b) soluções estagnadas devem ser evitadas; c) alocação de anodos de sacrifício; d) alteração de projeto alocando um material mais resistente ao meio; e) adição de inibidores e ou elementos passivadores [31]. A passivação torna os aços mais confiáveis em

termos de menor liberação de íons metálicos, prevenindo algumas formas de corrosão [11]. Nas séries 300 dos aços inoxidáveis recomenda-se passivação em banho ácido de 20 % em volume de HNO_3 [40].

Figura 6 – Implante dentário com incidência de pite profundo e sulcos



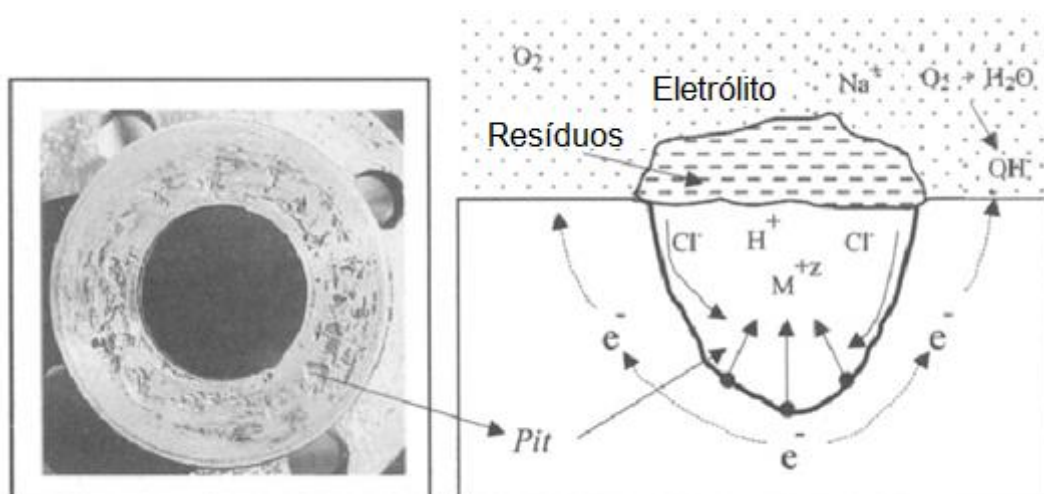
Fonte: adaptado de [43].

Praticamente todas as investigações acerca da corrosão localizada são dadas por técnicas eletroquímicas, onde o perfil das curvas demonstra o comportamento do material [44]. Pode-se analisar a corrosão por pites através da medida do seu potencial ou por ataque químico em presença de um oxidante. A polarização anódica substitui o efeito do oxidante. Com materiais procedentes da indústria é difícil obter reprodutibilidade nos resultados, tanto pela dificuldade da produção de materiais em grande escala como pela não homogeneidade dos lotes; em consequência, é aconselhável o uso de métodos estatísticos na seleção das amostras [33].

2.3.1.3 Corrosão por frestas

Inicia-se pela alteração química localizada, geralmente devido à escassez do oxigênio na cavidade previamente formada, e promove o aumento das concentrações de íons H^+ e Cl^- , o que acidifica a região (Figura 7). A reação catódica do oxigênio não é sustentada, o que resulta na dissolução direta do metal [42].

Figura 7 – Forma visual e mecanismo da corrosão por frestas



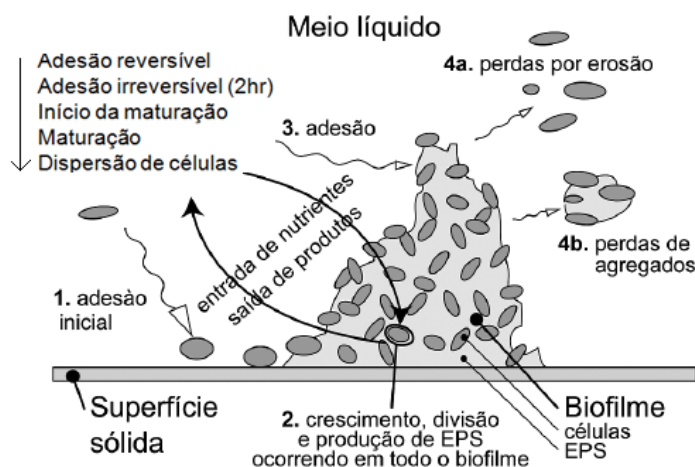
Fonte: adaptado de [42].

2.4 ÍONS COMO AGENTES BACTERICIDAS

Antibióticos de uso tópico e sistêmico são geralmente utilizados para amenizar alguns problemas de infecção causados pela contaminação de biomateriais, porém não combatem a proliferação de bactérias nas suas superfícies, onde microrganismos se enraízam. Uma das soluções proeminentes é a prevenção pela implantação direta de uma superfície com característica antimicrobiana formada através de íons dopantes, por ser segura, efetiva e com tempo prolongado de vida [4,45].

Esse enraizamento por parte dos microrganismos é a criação do biofilme na superfície do material. Quanto mais irregular o substrato, mais complexa é a prevenção de sua formação. Alguns biofilmes podem ser benéficos, por exemplo, na utilização em estações de tratamento de efluentes por contato direto, onde organismos patogênicos são removidos, assim como a quantidade de matéria orgânica do fluido [45]. O impacto dessa película, agindo negativamente para o processo, pode levar a biocorrosão e contaminação de produtos ou seres humanos. Na Figura 8 é esquematizada a formação e proliferação do biofilme.

Figura 8 – Formação e proliferação do biofilme



Fonte: adaptado de [45].

Os dispositivos com biocomponentes estão inseridos principalmente nos campos variados, sendo aplicados desde em cremes para queimaduras até no tratamento de águas por contato de superfície. Os metais com propriedades de toxicidade contra microrganismos, obedecem à seguinte progressão por ordem decrescente de eficácia: Ag > Hg > Cu > Cd > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn. Sendo importante ressaltar que a prata apresenta a menor toxicidade para as células [46,47]. No entanto, nem sempre é comprovada a eficácia. Há relatos sobre incorporação de agentes bactericidas na superfície de materiais, que o revestimento não obteve o sucesso desejado devido à rápida degradação do filme passivo por estar num ambiente considerado nocivo, causando efeitos indesejáveis ao organismo receptor [48].

Sabe-se que o efeito antimicrobiano dos íons de cobre é verídico, porém o mecanismo exato de ação ainda é obscuro. Especialistas afirmam que é dado pela desnaturação e condensação das moléculas de DNA suprimindo sua atividade de reprodução, como também há interação com o grupo tiol das proteínas, na qual induz a desativação de bactérias como é o caso da *E. coli* e *S. aureus*. Onde essa atividade inibitória depende diretamente da concentração de íons encontrada no substrato, que deve ser controlada, pois a saturação do mesmo pode causar toxicidade à saúde humana [7,8,47,49].

Análises por microscopia de força atômica (AFM) denotam que as paredes celulares externas de bactérias foram significativamente alteradas ao entrar em contato com o material bactericida. O dano permanente ocasiona graves avarias ao

organismo. Isso leva a diferenças na pressão osmótica com vazamento do conteúdo celular e conseqüentemente sua inativação. Um fator interessante é a melhor adesão aparente da bactéria na superfície do material que apresenta íons de cobre em sua composição em comparação a superfície natural do aço inoxidável. Leva a crer que a força eletrostática proveniente da adição do Cu^{2+} é um fator considerável na ação bactericida. Com o contato prolongado, a concentração de Cu na interface metal/bactéria tem um incremento, diminuindo a atividade celular do organismo [50].

Através da implantação iônica, doses na ordem de 10^{16} íons. cm^{-2} provem certa inativação do biofilme e doses de 10^{17} íons. cm^{-2} conseguem atingir capacidades bactericidas constatadas de até 100 % contra a *S. aureus* e *E. coli*. A variação da eficiência entre espécimes é dada não só pela quantidade de íons implantados, mas também pela estrutura e espessura da parede celular. Quanto mais espessa a parede, maior é a dificuldade de o íon de cobre penetrar e desnaturar a bactéria. Um artifício utilizado para manter a capacidade máxima de desnaturação dessas bactérias é o tratamento de recozimento do aço inoxidável após implantação, traduzido como um aumento na profundidade de acomodação dos íons de cobre [51,52].

Através da análise por (ICP-OES) *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, trabalhos reportados na literatura constataram a baixa taxa de desprendimento dos íons do cobre implantados, na ordem de 0,8 ppb/dia/ cm^2 , de forma constante com intensa capacidade bactericida. Ressalta-se que outros elementos contidos no interior do aço também podem ter participação nessa ação coordenada de efeitos bactericidas, principalmente Fe, Cr, e Ni [53].

Como mencionado anteriormente, outro íon usualmente empregado na assepsia é a prata, devido a sua eficiência na desnaturação de bactérias. Mais precisamente com doses a partir da ordem de 10^{15} íons. cm^{-2} é possível constatar sua ação bactericida. Onde os íons livres propagam a atividade bactericida em taxas superiores a 90 % de funcionalidade, mesmo após exposição a ambientes externos como o próprio ar ou imersão em água canalizada por mais de 1 ano de contato [54].

Dose de íons na ordem de 10^{15} íons. cm^{-2} de Si e Ni como elementos dopantes no aço AISI 304 têm sido avaliados quanto ao efeito na resistência à corrosão em solução de NaCl [55]. Cada elemento inserido unitariamente melhora

as propriedades anticorrosivas. As colisões entre os átomos são responsáveis pelas alterações da microestrutura, não somente pela resposta química dos elementos envolvidos. Pode-se dizer que quanto maior o átomo incidente, maior o efeito na estrutura [54,55].

Os efeitos da implantação do cobre também foram analisados em outras ligas, utilizando doses de implantação de cobre na ordem 10^{16} , 10^{17} e 10^{18} íons.cm⁻² com energias de 20, 30 e 40 kV atingindo profundidade de implantação de 60 nm. Os efeitos corrosivos foram benéficos no quesito quantidade de íons envolvidos para o presente material, porém foram maléficos no acréscimo de energia do feixe de implantação. A maior energia causou mais danos ao substrato pelo efeito destrutivo da implantação iônica no retículo cristalino superficial, podendo haver quebra de fases no substrato e defeitos de forma. O autor ainda levanta a hipótese que a proteção à corrosão é influenciada pela insuficiência de cobre na amostra, homogeneidade insuficiente ou pela produção excessiva de defeitos superficiais [56].

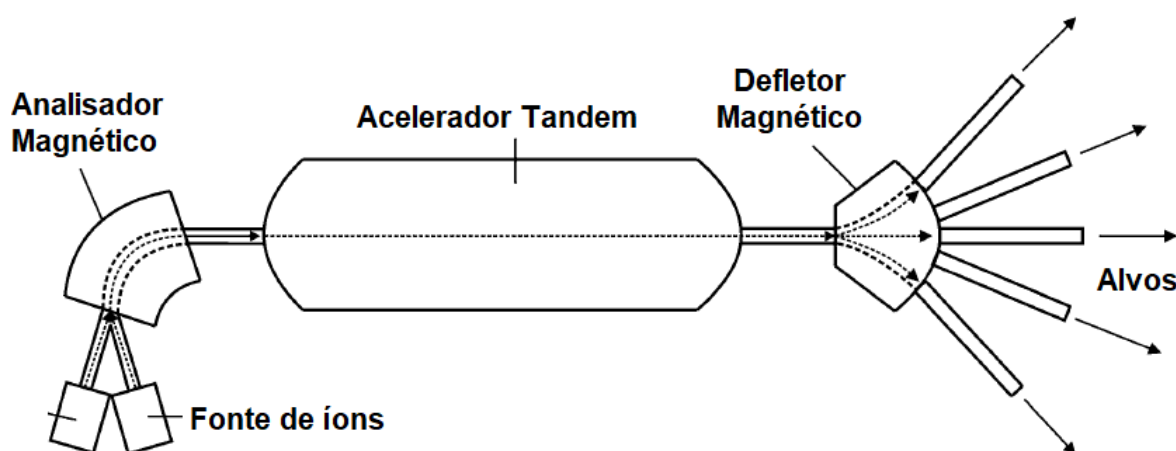
A interação da prata e cobre com o oxigênio vem sendo analisada cuidadosamente devido a suas propriedades catalíticas relevantes em processos industriais de larga escala. Tal como a acuidade da análise do processo corrosivo em ambiente aberto, contato com a atmosfera, é confirmada pelas incessantes publicações científicas existentes provenientes de diversos países visando expor todo o tipo de material [57,39,12]. Essa ação corrosiva do ambiente depende fundamentalmente dos seguintes fatores [12]:

- a) umidade relativa;
- b) substâncias poluentes;
- c) temperatura;
- d) tempo de permanência do filme;
- e) meio.

2.5 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

A implantação iônica, ou qualquer outra técnica ramificada nesse processo, incluindo as analíticas, dá-se pela incidência de um feixe iônico com possível alteração de um substrato por resultado de interações energéticas dos íons com colisões elásticas e inelásticas no seu interior. A Figura 9 ilustra o conceito simplificado de um equipamento de implantação iônica do tipo Tandem. Por sua energia envolvida, é uma técnica de modificação superficial que visa adicionar propriedades extras com apenas mínima adição de um novo elemento, como é o caso de íons dopantes. Sucintamente, os átomos do elemento dopante são volatizados, ionizados e acelerados para o substrato. Quando o contato ocorre, há uma perda de energia devido às colisões atômicas, alocando os íons logo abaixo da camada superficial, geralmente em forma de solução sólida [1].

Figura 9 – Conceito de um implantador Tandem padrão



Fonte: adaptado de [3].

O comportamento do composto gerado depende não somente das propriedades inerentes de cada elemento, mas também da interação entre as duas espécies e das energias envolvidas no processo, geralmente na faixa de 100 eV a algumas dezenas de MeV. A importância do desenvolvimento constante deste método e a grande procura de aplicações dá-se porque: a) a concentração de átomos implantados pode ser controlada por medidas de corrente elétrica de forma precisa; b) o perfil de profundidade é ajustável pelas faixas de energia aplicadas e c) grande variedade de átomos e substratos disponíveis para utilização da técnica.

Algumas das propriedades que podem ser influenciadas pela implantação são: a) morfologia, b) densidade, c) condutividade elétrica, d) tensão de filme residual e e) índice de refração. Outras propriedades sensíveis a implantação iônica são: a) adesão, b) dureza, c) desgaste, d) fricção, e) resistência à oxidação, f) propriedades eletroquímicas, g) propriedades magnéticas, h) propriedades catalíticas, i) lubrificação e j) refletância [1,3].

A implantação iônica pode ser considerada, dentre os métodos difusionais ou de deposição de camadas, como um caso especial de revestimento, onde as profundidades envolvidas são estritamente rasas, comumente na ordem de nanômetros (nm) da superfície incidente [1]. Por ser um método físico, apresenta um benefício adicional por não envolver adição de descontaminantes convencionais em meio líquido, baseados em agentes químicos como o cloro e seus subprodutos, ainda assim apresentando a característica de inibição da proliferação de bactérias [7,58].

Não é incomum modificar equipamentos de implantação iônica para se adequar a outros processos como o caso da deposição de filmes finos por *Physical Vapor Deposition* (PVD) em suas variações: (a) evaporação a vácuo, (b) *sputtering* e (c) *ion plating* [1,10]. Nos processos descritos, a utilização de vácuo torna-se conveniente para aumentar o livre caminho médio das moléculas e átomos, possibilitando que a maioria dos átomos vaporizados, provenientes do material base, incida na superfície exposta do substrato. Também é essencial para a limpeza do sistema eliminar o oxigênio e qualquer outro material indesejado no interior da câmara [3]. Ao diminuir a interação entre superfície do substrato e átomos de oxigênio diminui-se a probabilidade de oxidação.

Dentre as técnicas disponíveis para estudo, as que estão baseadas no bombardeamento de partículas ionizadas tem obtido sucesso na modificação superficial aplicada a equipamentos que necessitam alto rigor de fabricação e aplicabilidade. Isso se dá ao fato da sua versátil compatibilidade com baixa temperatura de processamento, sem alteração dimensional considerável do produto, controle de processo confiável, boa homogeneidade e de alta reprodutibilidade [1,4,59].

Materiais distintos ainda podem ser beneficiados com a técnica de implantação iônica previamente citada, sendo também aplicáveis a materiais não

metálicos. Como a gama de aplicações é vasta, estudos têm sido relatados na literatura para alteração superficial em materiais poliméricos causando efeitos de *cross linking* e modificação de propriedades semelhantes às realizadas com metais [2,43,60]. Variações de processos para utilização de íons dopantes também são utilizadas concomitantes a técnicas de eletrodeposição, visando criar novas combinações de materiais, como é o caso da conversão de CO₂ em etanol, onde é exaltado a participação benéfica do cobre como elemento depositante. Nanoaglomerados superficiais podem ser utilizados como catalisadores de reação provendo um incremento considerável na eficiência do processo [61].

Existem modelos que preveem as interações entre íons e matéria, convertendo-as em perfis de profundidade. Alguns exemplos são o TRIM, SRIM e CORTEO, programas de simulação computacional que estimam a profundidade dos íons implantados. Como alguns softwares são *open source*, existe algoritmos adicionais com modelos matemáticos diferenciados que alteram algumas considerações mais complexas entre colisões simultâneas de bilhões de partículas para dados estatísticos de amostragem ou de padrões de repetição, onde o principal objetivo é a possibilidade de realizar cálculos num computador doméstico, não apenas em grandes instalações [62,63].

Essa estimativa é baseada na aproximação Gaussiana e no método de Monte Carlo, fundamentada na teoria das colisões binárias do contato íon-alvo e alvo-alvo, onde cálculos complexos de transferência de momentum são aplicados. O método de Monte Carlo é utilizado extensivamente em diversos setores industriais e governamentais para estudar o comportamento de sistemas complexos de qualquer natureza, até mesmo programas do cotidiano como o Excel. Sua ideia geral dá-se por repetição de modelos de amostras randômicas com variáveis aleatórias, logo, armazenando os diferentes resultados e projetando padrões em cima dos dados [64].

Análise de perfis de profundidade não é trivial, todavia, levando em consideração a profundidade ínfima, essas técnicas de aproximação são extremamente relevantes e válidas. Os melhores resultados são esperados quando se trabalha com baixas fluências na ordem de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Para altas fluências, o choque entre mais partículas e desvios do reticulado cristalino criados nessas interações, incrementa a dificuldade da precisão adequada do software [3,62,65].

Diante da abordagem realizada neste trabalho, pretende-se avaliar a resistência à corrosão do aço AISI 304 com implantação de cobre na dose de 10^{16} íons.cm⁻² diante seu efeito bactericida comprovado, comparando-a com uma dose menor de 10^{15} íons.cm⁻² e o próprio aço AISI 304 puro em solução eletrolítica NaCl 3,5% em peso.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.6.1 Glow discharge-optical emission spectroscopy (GD-OES)

A técnica denominada *glow discharge-optical emissions spectroscopy* (GD-OES) foi desenvolvida para determinar perfis de profundidade em materiais sólidos, podendo caracterizar filmes ultrafinos da ordem de nanômetros de espessura. Essa técnica consiste na remoção de massa da superfície do material analisado por erosão devido ao bombardeamento de partículas energéticas. A erosão é contínua e destrutiva, sendo dada em função do tempo de processo. É amplamente utilizada na caracterização de filmes metálicos, devido seu perfil de análises quantitativas de elementos distribuídos na profundidade analisada, determinação de concentrações, densidade e em certos casos, dimensionamento de espessura de filme [1, 66-69]. O perfil de profundidade por GD-OES é obtido pela medição da intensidade de emissão durante a descarga de fótons caracterizando o elemento que, por sua vez, apresenta um padrão óptico específico. Comumente empregado em profundidades acerca de até 100 micrômetros pode ser influenciado pela rugosidade superficial do material analisado [70].

Possui alta sensibilidade e capacidade de analisar camadas condutivas e não condutivas, sendo possível quantificar elementos leves, como é o caso do carbono, nitrogênio e oxigênio, apresentando alta resolução de perfis em um processo considerado rápido [66]. Por sua combinação de propriedades únicas, o GD-EOS é reconhecido e inscrito nos métodos padrões internacionais de análise química de superfície [70]. Na Tabela 2, encontram-se alguns parâmetros da técnica aplicados por remoção de matéria [67].

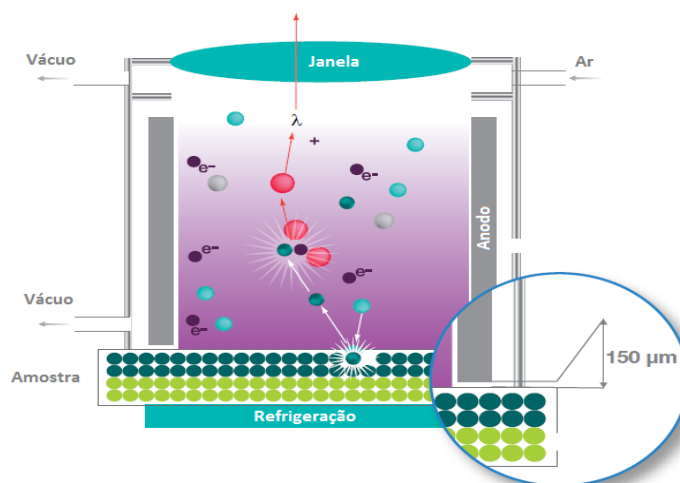
Tabela 2 – Análise de filmes finos por remoção de matéria GD-OES

Excitação	Íons
Emissão (detecção)	Fótons
<i>Sputtering</i>	Ar ⁺ < 50eV
Análise de Profundidade max. (μm)	100
Profundidade de resolução (nm)	< 5
Resolução lateral (nm)	10 ⁶
Informação química	Elementar
Limite de detecção (μg/g)	1
Tempo do perfil	Rápido

Fonte: adaptado de [67].

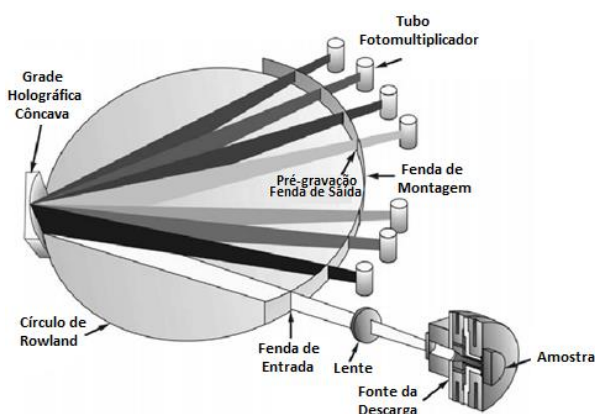
O espectro do elemento é obtido devido à amostra inserida no dispositivo gerar uma diferença de potencial com o ânodo, atuando no surgimento do plasma de íons positivos de argônio. Tais íons são acelerados no substrato que expelle átomos superficiais que entram em choque com elétrons do plasma e acabam ionizados. O plasma garante uma erosão camada a camada da amostra, formando a cratera característica do GD-OES. Logo, o processo reverte na liberação do fóton característico da assinatura óptica dos elementos que é descrito pelo dispositivo conforme Figura 10 [71,72]. Os sinais analíticos são instantâneos, sem causar propriedades de memória de filme nas camadas atômicas. Na Figura 11 encontra-se um exemplo de diagrama esquemático de um sistema de espectrometria por GD-OES baseado no tipo Grimm [71].

Figura 10 – Atuação do dispositivo de GD-OES



Fonte: adaptado de [72].

Figura 11 – Layout principal de um sistema de espectrometria GD-OES



Fonte: adaptado de [71].

2.6.2 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Voltametria Cíclica

O potencial de circuito aberto ou *open circuit potential* (OCP) é dado como o potencial de equilíbrio reversível criado exclusivamente do contato entre um metal e uma solução sem a incidência de fatores externos. Para sua medição apenas dois eletrodos são necessários: um eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. É exclusivo da interação entre os elementos ali contidos e de suas concentrações. Uma vez que a interface do E_{corr} não pode ser diretamente medida, pois tais equipamentos apenas captam a diferença de energia envolvida, o E_{corr} somente pode ser obtido indiretamente ao ser comparado com um potencial de referência conhecido; por exemplo, com um eletrodo de calomelano [30].

Nesta condição, a taxa de oxidação é igual à taxa de redução, assim a corrente no equilíbrio terá o valor de zero. Qualquer eletrodo que esteja fora desse estado é considerado polarizado. Nas medições é necessário um voltímetro de alta impedância para não ter passagem de corrente e interferir na leitura dos dados ou ter possibilidade da formação de pilhas galvânicas [73,74].

O potencial de corrosão pode sofrer variações ao transcorrer dos ensaios; nesse caso monitorar o potencial em relação ao tempo decorrido é essencial. Os fatores que podem ocasionar variações são: a) dissolução da película de óxido protetora pelo contato com a solução agressiva e b) formação de uma película passiva ou pseudopassiva de óxido por precipitação [75].

Ensaio de corrosão a partir de técnicas envolvendo polarização, pode-se associar medidas de corrente e potencial com reações de oxidação e redução conforme ilustra a Figura 12, todavia a célula eletroquímica previamente citada pode sofrer alterações de setup. Entende-se que potenciais mais positivos que o E_{corr} do sistema, a oxidação é então predominantemente favorecida, assim como potenciais mais negativos tendem a favorecer as reações de redução. A corrente resultante da oxidação é denominada anódica e a corrente resultante da redução é denominada catódica [73,76].

Figura 12 – Convenção para entendimento das curvas de Potencial x Corrente.



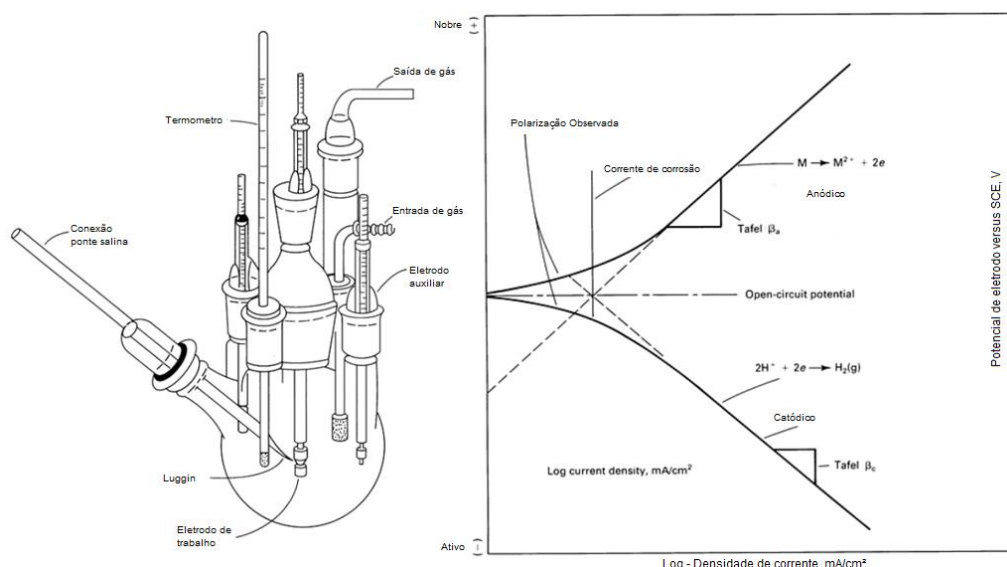
Fonte: adaptado de [73].

As velocidades das reações catódica e anódica dependerão, além da diferença de potencial, das características de polarização dos elementos envolvidos. Nesses termos, a adição de um meio agressivo como o caso soluções contendo íons Cl^- (ex. Solução de $NaCl$), favorece a distribuição de áreas anódicas e

catódicas no metal, sendo oxidado e reduzido. Durante a polarização, a relação corrente x potencial não pode ser estimada através da lei de Ohm, pois os potenciais variam em função da corrente do sistema [12].

Através dos dados analíticos obtidos pelo ensaio, curvas de polarização como as ilustradas na Figura 13, são plotadas. Na mesma imagem, encontra-se um a célula eletroquímica utilizada para o ensaio. Pela extrapolação de Tafel, é possível obter dados da corrente de corrosão I_{corr} e a resistência à polarização. Vale ressaltar que esse método é válido para trechos lineares das curvas, ou seja, para alguns aços não há possibilidade de leituras da taxa de corrosão confiáveis por apresentarem curvas com baixo coeficiente de linearidade [77].

Figura 13 – Célula eletroquímica padrão e Curva típica de polarização com extrapolação de Tafel



Fonte: adaptado de [78].

Este ensaio necessita de três eletrodos: eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho, que é o próprio material a ser analisado. Esse é um ensaio de polarização cíclica, ou seja, realiza-se uma varredura de ida e uma varredura de volta, por exemplo na mesma faixa de potencial. A varredura inicial pode apresentar uma direção tanto negativa, chamada de varredura direta, quanto positiva chamada de inversa, dependendo da composição da amostra. Na literatura encontra-se que os tempos de ciclo de processo variam de 1 ms a 100 s, porém podem variar de acordo com a necessidade do estudo [76,78,79]. Os parâmetros mais relevantes da voltametria cíclica são: a) potencial inicial; b) direção de

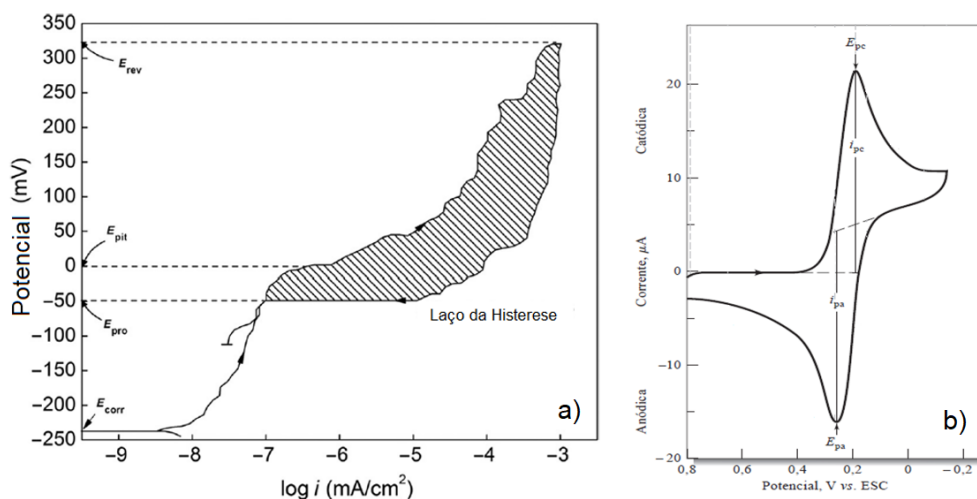
varredura; c) taxa de varredura; d) potencial máximo; e) potencial mínimo e f) potencial final [30].

Suas maiores funcionalidades são dadas em diagnósticos de mecanismos de reações eletroquímicas, identificação de espécies presentes em solução e análises semiquantitativas. No caso do aço AISI 304 é ideal para identificar a corrosão por pite, bem como, comportamento de passivação e repassivação [30].

Na análise gráfica, conforme Figura 14, nem sempre é possível obter um gráfico de fácil compreensão. Geralmente são plotados alternando os eixos para melhor visualização dos parâmetros de interesse. Na detecção de pites, inicialmente é aplicado um potencial menor que o OCP, E_{corr} , crescendo em sentido anódico com uma determinada velocidade de varredura, até ocorrer um acréscimo brusco na corrente. O potencial onde há esse aumento corresponde ao potencial de pite, E_{pit} . Ao atingir no potencial máximo ou potencial de reversão E_{rev} , o sentido da varredura é revertido e o potencial decresce. O ponto de intersecção entre as curvas do laço da histerese é denominado potencial de proteção E_{pro} . Em alguns casos, é possível que essas linhas nunca se cruzem, indicando que a quebra do filme passivo sem reformulação adequada do filme protetivo. Pela análise gráfica dos dados, estima-se os três casos [80,81]:

- Se o $E_{pit} = E_{pro}$: a tendência de formação de pites é pequena;
- Se o $E_{pro} > E_{pit}$: não há tendência de formação de pites;
- Se o $E_{pro} < E_{pit}$: pites ocorrem.

Figura 14 – Gráficos típicos da voltametria cíclica



a) Gráfico Potencial x Corrente; b) Gráfico Corrente x Potencial. Fonte: adaptado de [81,76].

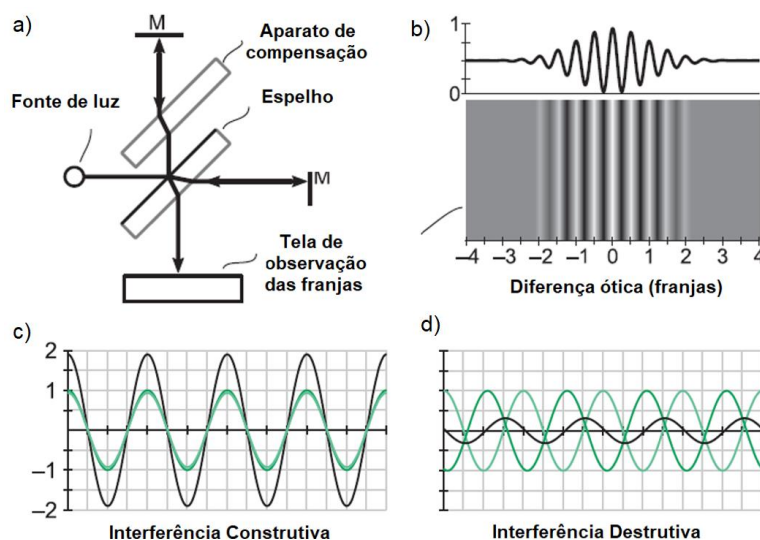
Outros parâmetros que podem apresentar relevância são os potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) em um gráfico de voltametria, Figura 14 – b, pois podem estimar se uma reação será reversível ou não. Esses picos devem ser muito próximos com valores que se anulam, ou seja, apresentam sinais contrários; caso contrário, a reação será irreversível. A velocidade de varredura também influencia na reversibilidade da reação [76]. Maiores velocidades de varredura são adequadas para observar processos de transferência de massa, enquanto em velocidades menores favorecem reações eletroquímicas. A norma ASTM G61-86 recomenda alguns parâmetros que podem ser seguidos em ensaios eletroquímicos, assim como a concentração de NaCl 3,5 % em peso escolhida para o presente trabalho.

2.6.3 Interferometria óptica

Consiste numa série de componentes ópticos com a função de direcionar e interferir com o feixe de emissores distintos, possibilitando a obtenção do perfil de rugosidade superficial de um determinado material. O equipamento pode ser dado por frequência única ou dupla frequência, onde ambos os sistemas são bem semelhantes, porém diferindo por módulos de leitura adicionais, velocidade limite e eixos de detecção. A interferência é determinada pela rede do campo elétrico e pelo princípio da superposição. O fenômeno de interferência da luz é utilizado em diversos equipamentos e sistemas de medição e sensores de precisão. Alguns modelos são de Michelson, Mach-Zehnder, Intermodal, Young, Sagnac, Polarimétrico e etc. Atualmente é muito visado pela capacidade de compactação adquirida e pela sua economia em relação a outros processos de medição [82,83].

Utilizando uma fonte de luz, espelhos e um divisor de feixe o primeiro modelo de interferômetro foi apresentado, Figura 15. A luz é refletida entre os espelhos para diferentes caminhos ópticos, logo são recombinados de volta no divisor e propagadas para o detector. A diferença entre as ondas cria um padrão de franjas de interferência. Nessa recombinação, dá-se os fenômenos de interferência construtiva, onde os feixes se reforçam para resultar em uma franja clara e a interferência destrutiva das ondas, onde é dado pela concorrência entre picos e vales que resultam em uma franja escura [82,83].

Figura 15 – Interferômetro de Michelsons



a) Modelo esquemático do interferômetro; b) Tela de observação das franjas; c-d) Tipos de interferências encontradas no cruzamento de ondas. Fonte: adaptado de [82].

A qualidade das medições é relativamente proporcional ao conhecimento do comprimento de onda do feixe, assim como o controle da atmosfera, pois o calor, pressão e umidade relativa do ar podem alterar o índice de refração ao qual o feixe incide, alterando a leitura real. A ABNT sugere a utilização da linha média para a obtenção da rugosidade e determinação de acabamentos superficiais. Dentre os parâmetros da rugosidade é válido notar o R_a , rugosidade média, onde é dado pela média entre os valores absolutos dos picos e vales existentes no material feitos a partir de uma linha média. Esse parâmetro é recomendado para utilização quando a superfície apresenta boas orientações dos sulcos superficiais. Outros dois parâmetros muito utilizados são a altura total do perfil (R_t - P_v) e média das alturas máximas (R_z). Analogamente pode-se estender esses perfis de superfície “R” para unidades de área “S”, sendo calculadas por uma integral dupla, onde as projeções apresentam maior precisão para as análises de rugosidade. A morfologia superficial é um fator importante para a investigação da corrosão e desgaste. Alguns parâmetros podem ser regulados pelas normas ISO 25178, 4287, 12085 e 13565 [84,85].

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve as técnicas e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho. Os procedimentos de preparação de materiais e alguns ensaios de caracterização foram realizados no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamento Térmico (LESTT) em conjunto com o Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala e Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul – UCS.

No Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS foram realizadas as análises eletroquímicas. A implantação iônica foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física, também na UFRGS.

3.1 MATERIAIS

O material selecionado como substrato foi o aço inoxidável AISI 304 com dimensões Ø20 mm com espessura de 1 mm com composição dentro das especificações da norma ASTM designação A240/A240M. O cobre utilizado para implantação iônica foi de elevada pureza, com padrões eletrolíticos, atingindo 99,99% de pureza. A solução utilizada para os ensaios eletroquímicos foi NaCl 3,5 % em peso (0,6 M).

3.1.1 Preparação das amostras

Discos de 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram lixados com carbetto de silício até granulometria 4000. A limpeza superficial, preparação prévia ao processo de implantação, foi conduzida, exclusivamente, por lixamento superficial de um dos lados e ultrassom durante 30 minutos em acetona PA para remoção de sujidades e espécies adsorvidos na superfície.

O cobre utilizado para implantação iônica não necessitou de tratamentos prévios, pois depende somente de sua alta pureza. Para minimizar átomos indesejados e manter sua qualidade, o elemento é alocado em um recipiente isolado sob vácuo até ser inserido diretamente no repositório do equipamento de

implantação iônica. Todas as amostras foram dadas em triplicata e dispostas em grupos com doses diferentes de exposição ao bombardeamento de íons.

3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Implantação Iônica

A implantação iônica foi procedida no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física, Figura 16, sediado na UFRGS. O dispositivo utilizado para dopagem do substrato foi um acelerador de íons do tipo *tandem* com capacidade de 3 MeV e diâmetro de cobertura do feixe de aproximadamente 5 cm. A energia envolvida foi de 40 KeV.

As bateladas foram segregadas em termos de doses e expostas unitariamente no feixe colimado. Operado em alto vácuo, após a colocação do substrato no equipamento, a câmara pressurizada necessitou um tempo de latência para a estabilização. Logo, sucedeu o processo de implantação. Não houve tratamentos térmicos posteriores, assim como não possibilidade de sensibilização do aço AISI 304 pela baixa temperatura de processo, atingindo no máximo 70 °C. Cada amostra foi dada em triplicata com respectivamente doses de 10^{15} íons.cm⁻² e 10^{16} íons.cm⁻² implantados em uma das faces.

Figura 16 – Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS



Fonte: o autor (2017).

3.2.2 Caracterização Eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica, monitorou-se o potencial de circuito aberto, seguido pelo ensaio de voltametria cíclica das amostras de aço AISI 304 em solução de NaCl 3,5 % em peso, a temperatura ambiente. Este eletrólito é comumente encontrado em ensaios que visam a análise da resistência à corrosão [17, 40, 77, 88]. A área exposta do substrato foi de 1cm² isolada por fitas galvânicas. Utilizou-se um Potenciostato Autolab PGSTAT 302N e uma célula de três eletrodos, com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, um contra eletrodo de platina e o próprio aço AISI 304 como eletrodo de trabalho. O OCP foi medido em imersão durante 3600 segundos para permitir a estabilização do potencial. O potencial medido será dado para início da voltametria cíclica. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas com potenciais dentro do intervalo de -200 mV abaixo do OCP até + 600 mV acima do OCP com uma velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹.

3.2.3 Caracterização Morfológica e Composição Química

Avaliou-se o aspecto das amostras do aço AISI 304 utilizando um microscópio óptico Olympus CX31. A topografia da superfície observou-se mediante um perfilômetro óptico Bruker Contour GT-K.

As micrografias e mapeamento de elementos por MEV e EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul a partir de um equipamento Shimadzu SSX-550 operado a vácuo. Os corpos de prova não necessitaram de preparação prévia para o ensaio, apenas foram alocados no porta amostras do equipamento. Cada amostra foi analisada com resoluções 100x, 500x, 2.000x, 5.000x e 10.000x, tanto nas cavidades dos pites quanto na área externa para fins de comparação, com tensão de aceleração de 15 kV e distância da sonda de 16 mm.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma ferramenta para análises superficiais de materiais, podendo operar com uma ampliação de até 300.000 vezes. Todo material a ser estudado deve ser condutor elétrico e ter condições de operar no vácuo. Elementos orgânicos ou não condutores, também podem utilizar

esta técnica, porém deve ser revestido previamente com um material condutor. No caso do aço AISI 304 não é necessário o revestimento.

O mapeamento por EDS é realizado no mesmo equipamento, apenas trocando algumas configurações físicas como o detector de elétrons retroespalhados e parâmetros de processo como, por exemplo, a tensão de aceleração para 20 kV. O foco de obtenção dos traços dos elementos foi para a composição do aço AISI 304 e cobre.

A assinatura óptica das amostras através da técnica de GD-OES foi realizada no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala da Universidade de Caxias do Sul a partir de um equipamento GD-Profilier 2 da empresa Horiba Scientific. Os corpos de prova não necessitaram de preparação prévia para o ensaio.

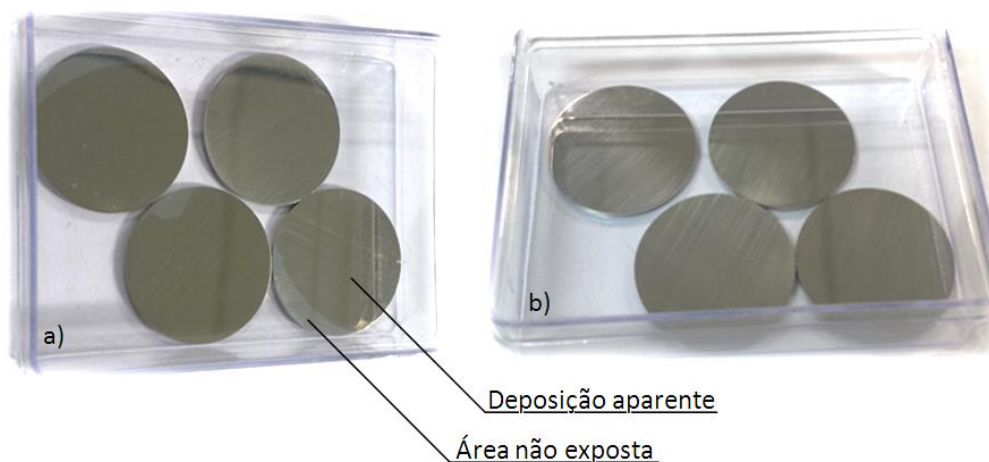
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.1.1 Implantação Iônica

À primeira vista após implantação, houve alteração na coloração dos substratos, indicando deposição aparente. Esse efeito é possível pelo fato que os materiais envolvidos no processo apresentam colorações distintas. Como esperado a visualização é mais evidente na dose com maior quantidade de íons, conforme ilustra a Figura 17. A ausência da constatação de qualquer alteração visual superficial dada a olho nu não excluiria o fato de o processo ter sido bem-sucedido, isso poderia ocorrer por dois motivos: a) espessura extremamente fina da camada e b) na implantação, os íons adentram no material, não aderindo apenas superficialmente quando acelerados com energias menores.

Figura 17 – Amostras com incidência aparente do processo de implantação iônica

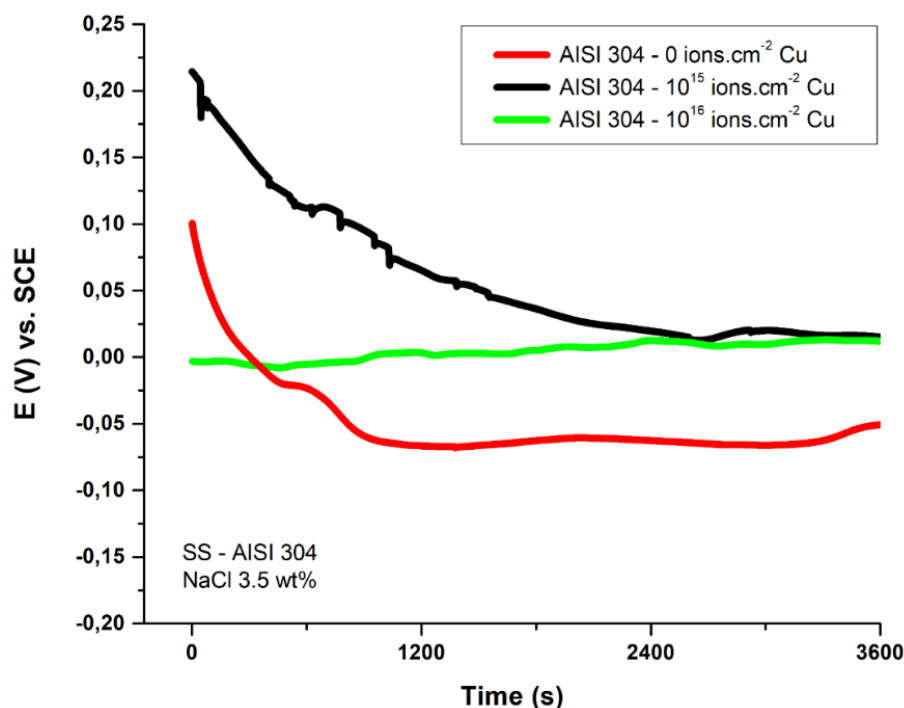


a) Amostras com dose de 10^{16} íons. cm^{-2} ; b) Amostras com dose de 10^{15} íons. cm^{-2}
Fonte: o autor (2017).

4.1.2 OCP e Voltametria Cíclica

Os resultados do monitoramento do OCP em solução de NaCl 3,5 % em peso encontram-se na Figura 18. Os resultados obtidos para as amostras que contém íons de cobre implantados tenderam a se estabilizar praticamente no mesmo valor de potencial de circuito aberto, em torno de + 25 mV. Estas amostras apresentaram potenciais com valores mais positivos, ou seja, potenciais mais nobres do que a curva do aço AISI 304 sem implantação. À primeira vista, a análise sugere que o potencial é alterado pela presença do material dopante incluso nas amostras, onde o elemento cobre é mais nobre que o próprio aço inoxidável, o que explica o deslocamento das curvas para valores mais positivos do potencial de corrosão.

Figura 18 – Curvas de potencial de circuito aberto x tempo obtidas para as amostras de aço AISI 304 puro e com implantação de íons cobre

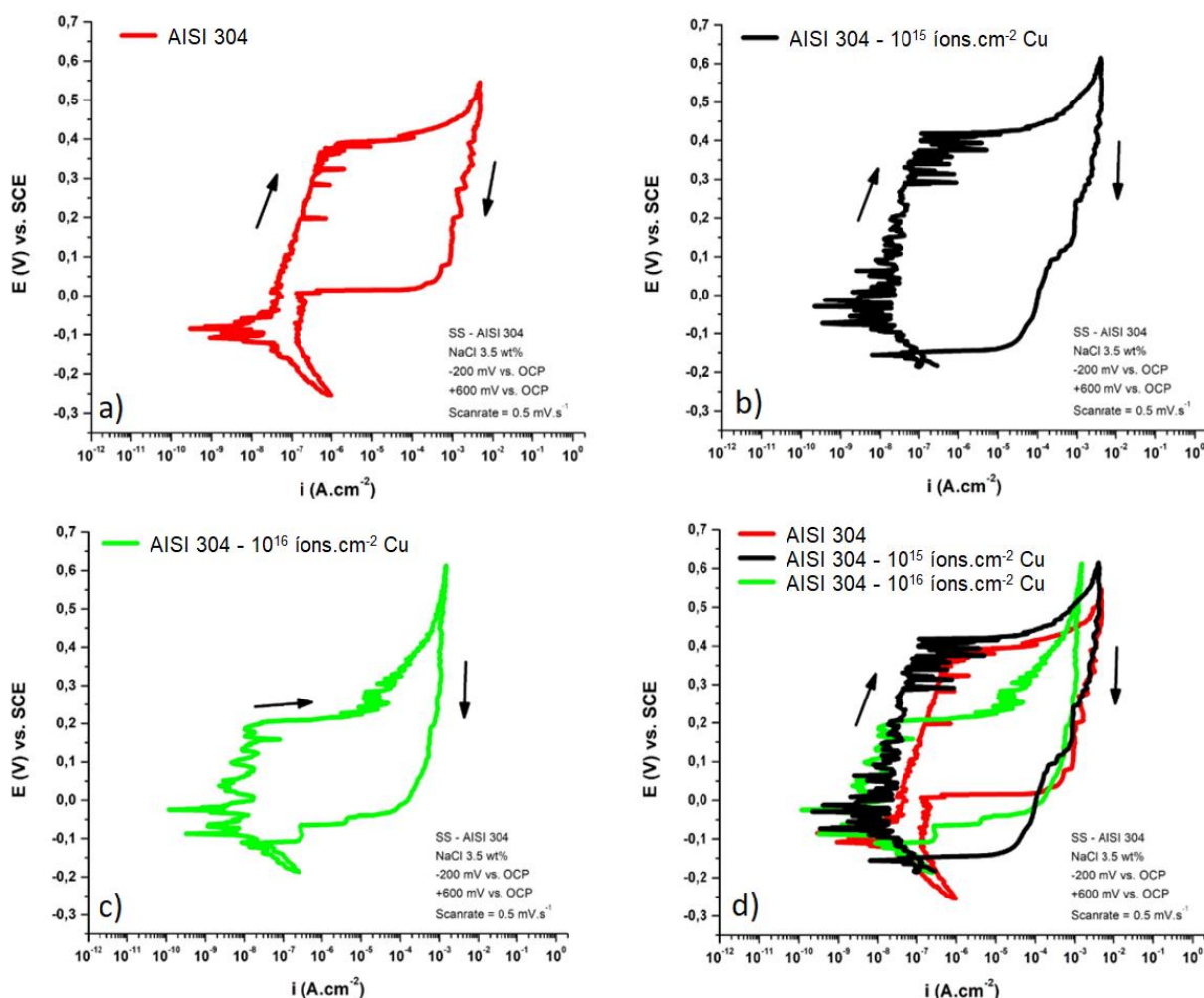


Fonte: o autor (2017).

Vale ressaltar que algumas curvas do mesmo material e parâmetros idênticos podem apresentar leves variações de potenciais de corrosão em um mesmo meio. Estas variações de comportamento podem estar associadas com a condição de cada amostra como diferenças na rugosidade superficial, baixa homogeneidade da liga envolvida, rompimento da camada passiva por solicitações mecânicas indesejadas e tempos de exposição da superfície de contato com a atmosfera distintos, acarretando diferenças de espessamento da camada de óxido que é formada naturalmente [30].

Todavia, não é comum determinar qual sistema apresenta maior resistência à corrosão apenas pelas curvas de OCP. Para tal situação é necessário auxílio das curvas de polarização obtidas pelo ensaio de voltametria cíclica. A Figura 19, ilustra respectivamente as curvas das amostras de aço AISI 304 sem implantação, com dose de 10^{15} íons.cm⁻², com dose de 10^{16} íons.cm⁻² e uma imagem comparativa entre as condições citadas.

Figura 19 – Curvas de voltametria cíclica comparativa para as amostras do sistema



a) amostras do aço AISI 304 sem íons de cobre implantados; b) amostras do aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados; c) amostras do aço AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados e d) comparativo entre os ensaios. Fonte: o autor (2017).

Todas as curvas apresentaram perfis semelhantes. Para a varredura em sentido anódico, após ter passado pelo potencial de corrosão (E_{corr}), as amostras apresentaram a formação de uma camada passiva, determinada por um incremento mínimo da corrente com a variação do potencial. Logo, esta camada de passivação rompeu ao atingir o potencial de pite (E_{pit}); neste potencial, a corrente aumentou até atingir valores entre 1 e 10 mA.cm^{-2} e ocorreu a desestabilização da camada passiva. Durante a varredura no sentido catódico, não houve constatação do potencial de proteção (E_{prot}), onde há a reformulação da camada passiva, em nenhuma das curvas; portanto, as amostras não conseguiram regenerar a camada de óxido protetora nesse meio de NaCl 3,5 % em peso. Quanto menor for a

diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão (ΔE), mais suscetível será o material a sofrer corrosão por pites. Na Tabela 3 encontram-se os valores relativos ao E_{corr} , E_{pit} e ΔE das amostras.

Tabela 3 – Valores dos Potenciais de corrosão, pite e ΔE vs. SCE para as amostras

Íons.cm⁻²	E_{corr}	E_{pit}	ΔE
0	- 0,084 V	0,380 V	0,464 V
10^{15}	- 0,029 V	0,410 V	0,439 V
10^{16}	- 0,024 V	0,200 V	0,224 V

Fonte: o autor (2017).

De acordo com a Tabela 3 e a curva de voltametria cíclica, a amostra com dose de 10^{16} íons.cm⁻² de cobre apresentou a maior tendência de formação de pites. As doses de 10^{15} íons.cm⁻² de cobre apresentaram o potencial de pites levemente maior que o aço AISI 304 sem implantação de cobre, e com correntes na varredura de volta idênticas. Analisando as curvas de voltametria cíclica em conjunto com os ensaios de OCP, notou-se que o potencial mais positivo criado pela presença do elemento cobre, incide também na possibilidade de um sistema corrosivo mais acentuado pelos micropares galvânicos criados dessa junção de elementos, onde o cobre é responsável pelo aumento da incidência da corrosão localizada, os pites. Outra explicação plausível sobre a diminuição do E_{pit} é relativo ao aumento da condutividade causado pela combinação do cobre com o eletrólito [86].

É sabido que os íons implantados em aços inoxidáveis alteram os perfis eletroquímicos, pois além do efeito destrutivo causado pela colisão da aceleração dos íons no retículo cristalino do material, que causam defeitos intersticiais, há também a formação de pares galvânicos pelas conexões das áreas com diferentes concentrações de cobre [56]. Autores confirmam essa asseveração com ensaios relacionando o aço AISI 304 a outros elementos, por exemplo o nitrogênio, quando o eletrólito consiste em uma solução de HNO₃. Neste caso, o monitoramento do OCP apresentou aumento do potencial para valores mais positivos, atribuído ao aumento gradativo da dose do íon implantado. Neste mesmo estudo, os ensaios de polarização potenciodinâmica indicaram diminuição da densidade de corrente de corrosão e diminuição na corrente de passivação [87].

Outro autor, ressalta a forte dependência do acabamento superficial, sugerindo uma correlação linear do potencial de corrosão com o potencial de pites pelas curvas potenciodinâmicas utilizando o eletrólito de NaCl 3,5 % em peso. Ainda indica que a análise dos potenciais das curvas de voltametria pode ser realizada para avaliar a tendência a resistência à corrosão de um aço inoxidável [88].

Na literatura, a deposição de camadas ativas de Cu-Ag em aços austeníticos foi estudada para determinar o grau de susceptibilidade aos micropares galvânicos em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Resultados preveem que o potencial de pites é menor nas amostras com cobertura, o que facilita a corrosão localizada por pites. Nesse estudo, tal resultado é creditado não só aos micropares galvânicos, mas também ao método de tratamento superficial prévio que atinge as temperaturas críticas que levam a sensibilização do aço [89].

Os pites são muito comuns em metais auto passiváveis como é o caso dos aços inoxidáveis. São intensificados pelos íons Cl⁻ presentes na solução eletrolítica que criam sítios anódicos e catódicos no material. Diversos estudos denotam a forte influência dos halogênios nessa forma de corrosão. O mecanismo de corrosão por pites no aço inoxidável AISI 304 em meio a solução de NaCl tende a formar compostos complexos dos íons cloreto com o metal passivo sucedido pela sua dissolução [90]. Variações de composição ou má homogeneidade do material resultam em regiões com comportamentos eletroquímicos diferentes. A região menos nobre sofrerá aceleração de efeitos corrosivos do tipo galvânico; para o sistema estudado ocorre em escalas microscópicas. Dados da literatura confirmam o decréscimo de potencial de pites para o aço AISI 304 em meio a NaCl 3,5 % sendo potencializado pelo aumento da concentração de cloretos. O autor sugere também que seis íons estão envolvidos para dissolução de um Fe(OH)₂ no sítio do processo de formação do pite desse aço austenítico [91].

Os efeitos corrosivos da implantação de cobre, na ordem de 10¹⁶ e 10¹⁷ íons.cm⁻², denotam que o contato entre as colisões dos átomos no reticulado do material cria desordem, altera morfologia e influencia na película passiva existente em certos materiais. Quanto maior a fluência, maior será a desordem causada, assim como, quanto maior o gradiente de condutividade criado implica numa maior tendência à corrosão do material [92]. Já, outro autor notou formações de fases

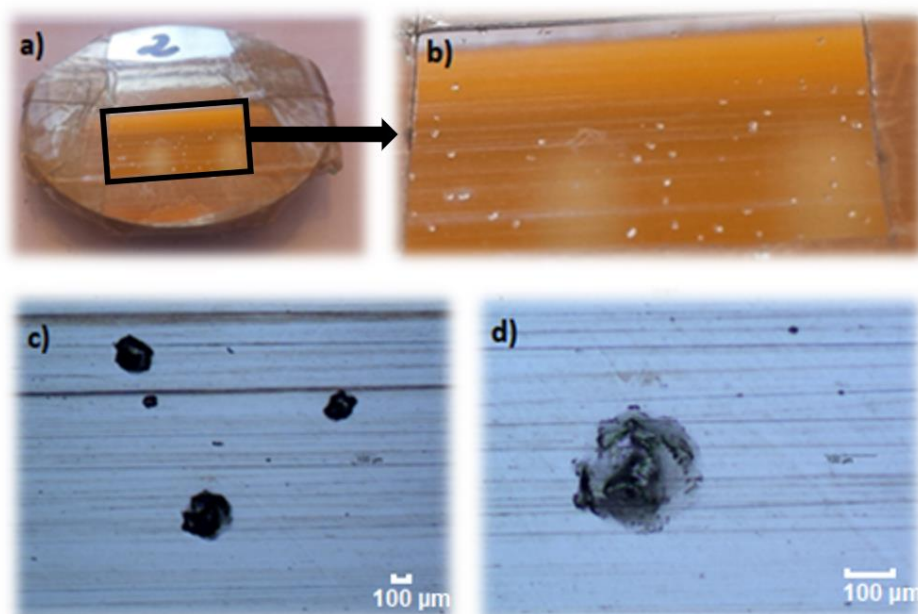
tendendo a austenita expandida na superfície pelo efeito de íons implantados, que é relatado na literatura como retardante de efeitos corrosivos [93].

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1 Caracterização por Microscopia Óptica (MO)

O aspecto visual das amostras após os ensaios eletroquímicos, assim como a imagem de microscopia óptica são ilustradas nas Figuras 20 – 22. É possível ver a distinta situação de cada superfície e sua deterioração característica. Inicialmente as amostras com dose de 10^{15} ions.cm⁻² apresentaram o aspecto visual mais brando em relação a agressividade dos ensaios, ou seja, a incidência de pites foi a menor dentre as variações de doses de íons, seguida pelas amostras do aço AISI 304 sem implantação iônica. Para estas amostras, houve a formação de pites individuais distribuídos na superfície. A dose de 10^{16} ions.cm⁻² de cobre implantados foi a mais suscetível à formação de aglomerados de pites em todos os ensaios; esta aglomeração ocorreu seguindo a orientação dos sulcos provenientes da preparação mecânica.

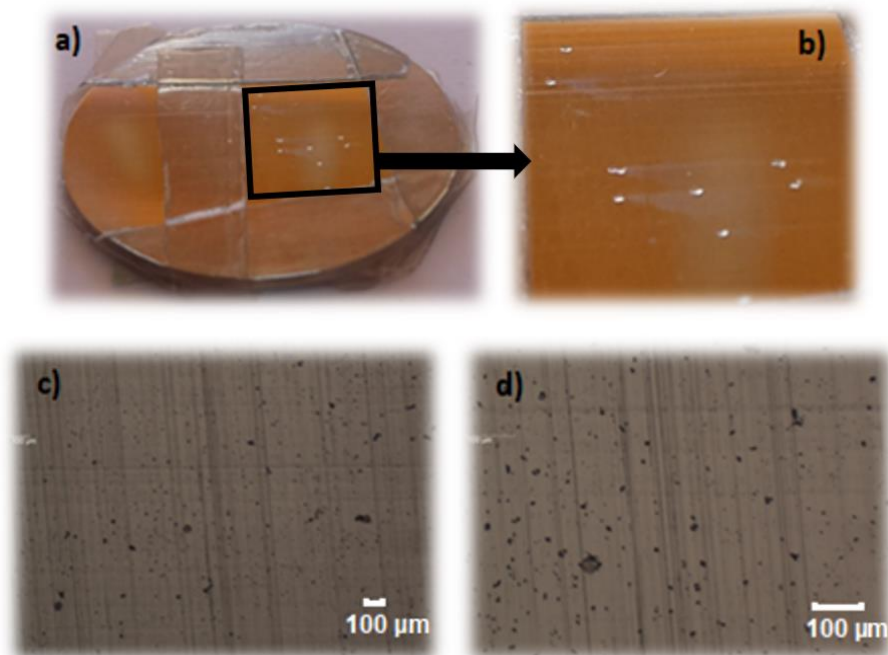
Figura 20 – Visualização aparente e MO do aço AISI 304 sem íons implantados.



a) Visualização aparente da amostra sem íons de cobre implantados após ensaios eletroquímicos; b) Ampliação eletrônica da área afetada; c) e d) Micrografias ópticas de cavidades formadas pelos pites.

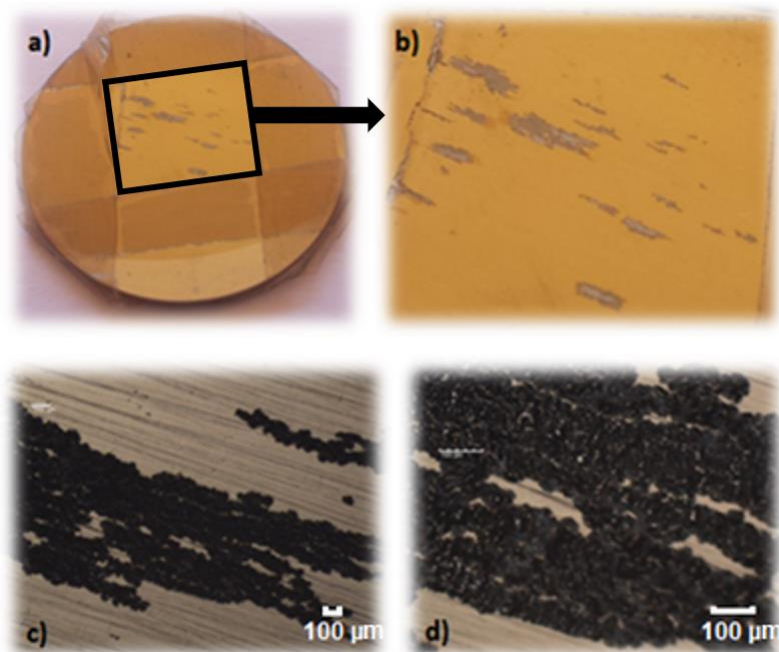
Fonte: o autor (2017).

Figura 21 – Visualização aparente e MO do aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados



a) Visualização aparente da amostra com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados após ensaios eletroquímicos; b) Ampliação eletrônica da área afetada; c) e d) Micrografias ópticas de cavidades formadas pelos pites. Fonte: o autor (2017).

Figura 22 – Visualização aparente e MO do aço AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados



a) Visualização aparente da amostra com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados após ensaios eletroquímicos; b) Ampliação eletrônica da área afetada; c) e d) Micrografias ópticas de cavidades formadas pelos pites. Fonte: o autor (2017).

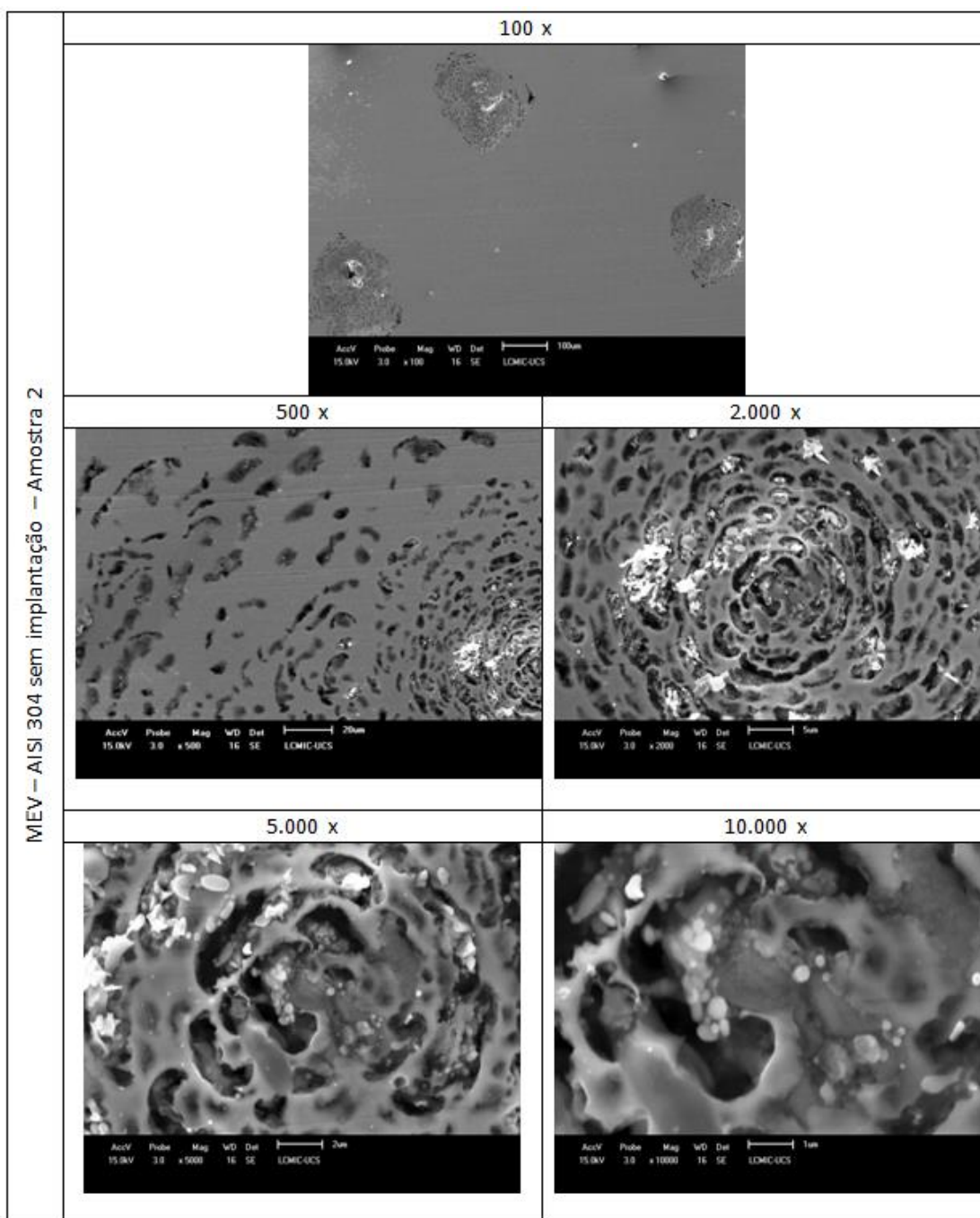
4.2.2 Caracterização por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Na caracterização morfológica por MEV denotam-se os aspectos visuais das amostras em escala abaixo do padrão micrométrico obtido pelo MO. As diferenças entre cada batelada encontram-se respectivamente nas Figuras 23 – 25. Observa-se que em todos os ensaios há incidência de pites, tal como evidenciado nas voltametrias cíclicas.

Há relatos suficientes na literatura para esperar que o aço AISI 304 em soluções de NaCl e concentrações semelhantes ao presente estudo, apresente formação de pites com simetria circular e profundidades tendendo ao seu rompimento. Através do MEV, foi possível encontrar micro perfurações no interior das cavidades principais dos pites, que são características próprias desse tipo de corrosão, reforçando seu efeito autocatalítico localizado [44,96]. Esse formato ainda é descrito, de forma casual, como semelhante ao perfil de um couve-flor.

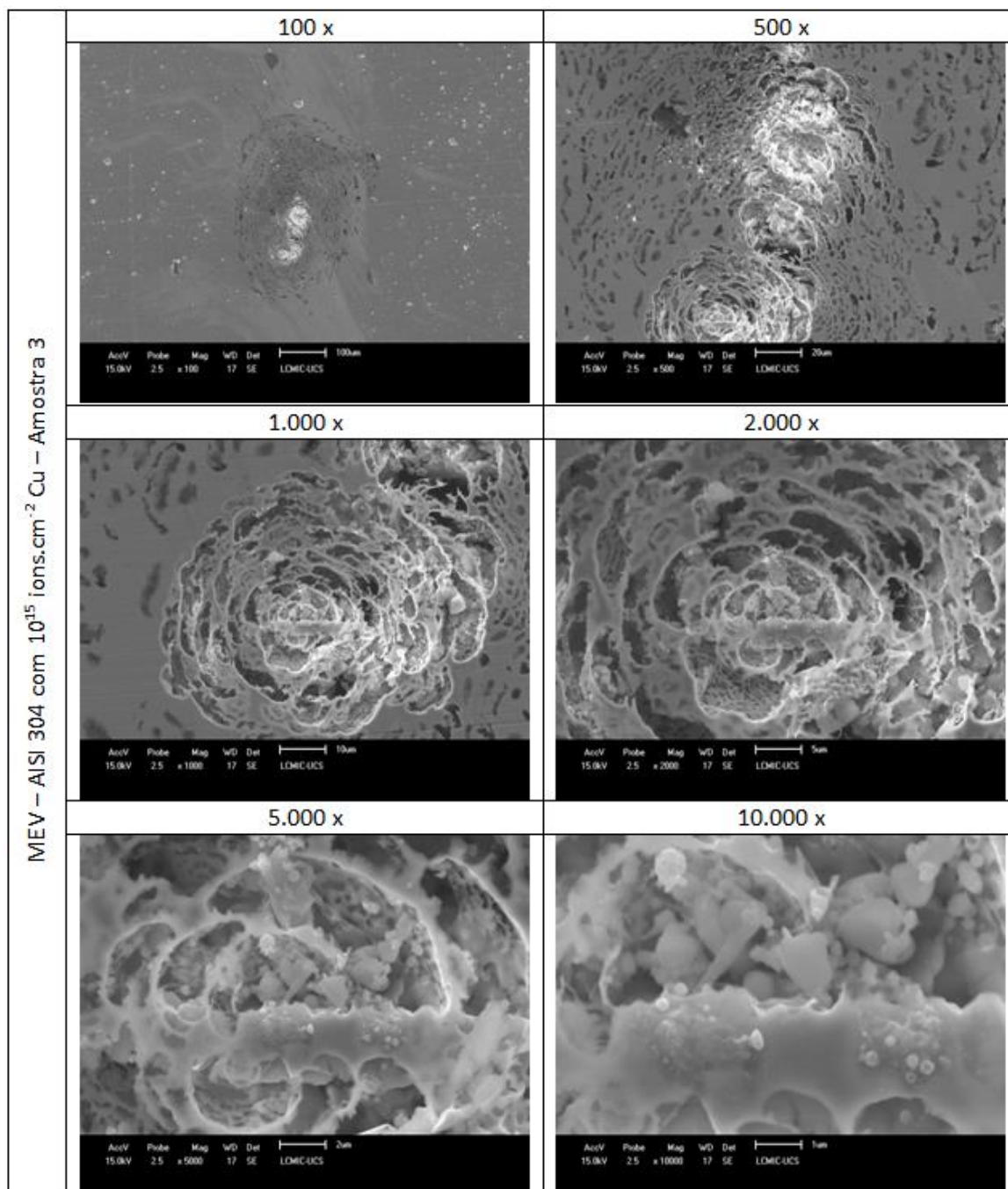
As morfologias dos pites da amostra sem implantar e da amostra com dose de 10^{15} íons.cm⁻² foram muito similares; de acordo com a norma ASTM G46 - 94 [94], que examina e avalia a corrosão por pites, o perfil é considerado como estreito e tende a se aprofundar com o tempo decorrido até o rompimento do material. Esse tipo de ataque é agravado ainda mais pela incidência da força da gravidade [31]. Já o perfil com dose de 10^{16} íons.cm⁻² de cobre implantado, apresenta o ataque mais acentuado dos pites, com cavidades muito próximas umas das outras, classificado pela norma já citada como formato de pite amplo. Pela tendência da amplitude dos pites, pode ser classificado dentro de uma categoria especial de corrosão denominada corrosão generalizada por pites, no entanto ainda entendida como uma forma de corrosão localizada por pite [77]. Para os parâmetros utilizados, a partir da concentração mais elevada, existe a tendência dos íons de cobre atuarem no aumento gradativo da incidência desta forma de corrosão, porém agindo lateralmente com inibição da proliferação da cavidade no sentido da sua profundidade. Na literatura há relatos que a incorporação do cobre, em certas quantidades, pode incidir no aumento da suscetibilidade a corrosão por pites, porém inibe sua propagação no sentido da profundidade pela diminuição da dissolução ativa do material em meio agressivo [19,21].

Figura 23 – Caracterização por MEV do aço AISI 304 sem íons implantados



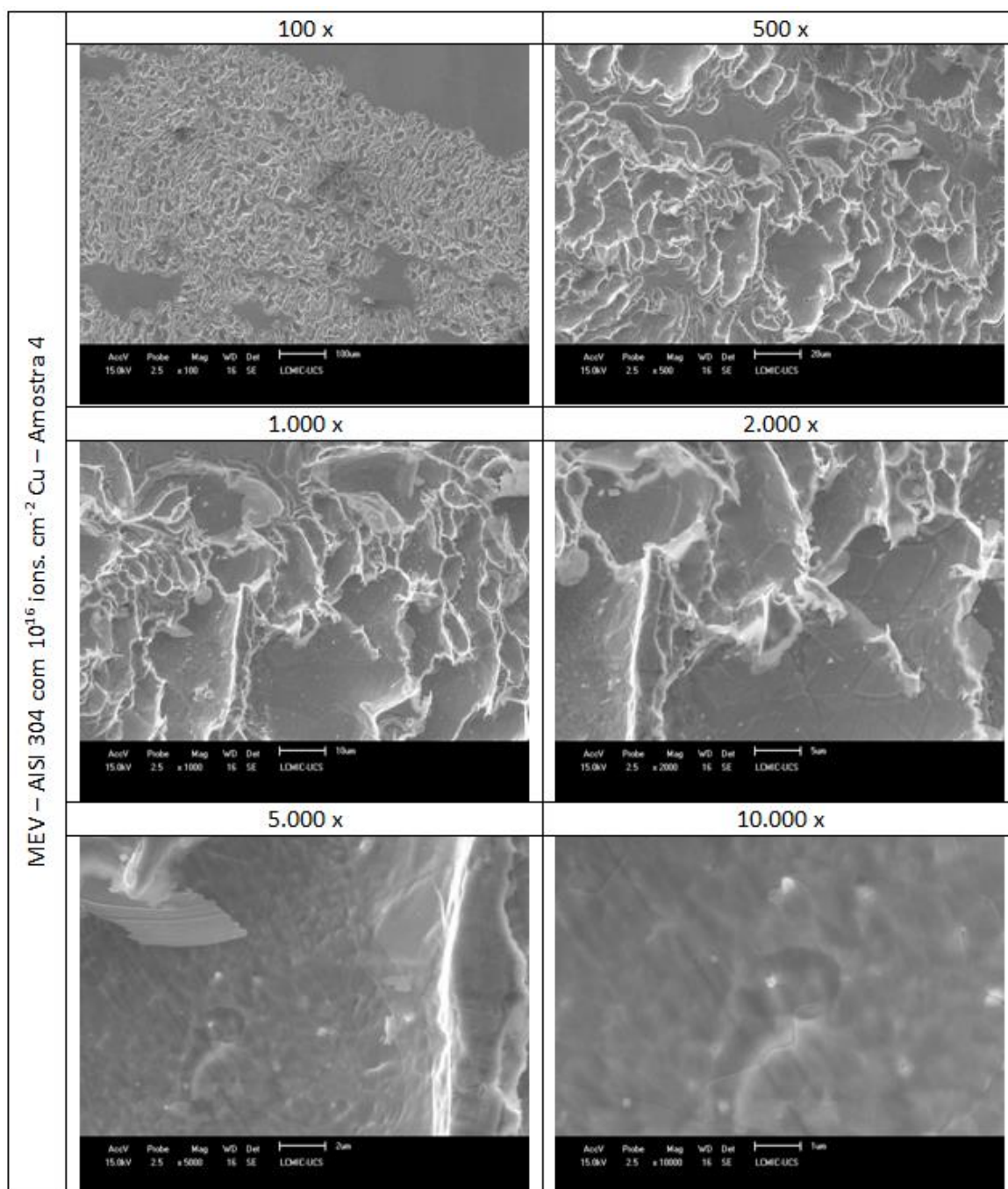
Fonte: o autor (2017).

Figura 24 – Caracterização por MEV do aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados



Fonte: o autor (2017).

Figura 25 – Caracterização por MEV do aço AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados



Fonte: o autor (2017).

4.2.3 Caracterização por EDS

As amostras foram submetidas à análise de composição química por EDS. As Figuras 26 – 28 ilustram a imagem em camadas com a distribuição dos elementos mais expressivos encontrados, juntamente com o espectro de soma de mapas nas áreas afetadas pela corrosão por pites e da área não afetada. O ensaio característico para obtenção das imagens é de caráter qualitativo, desta forma, tais figuras indicam porcentagens ilustrativas para os elementos.

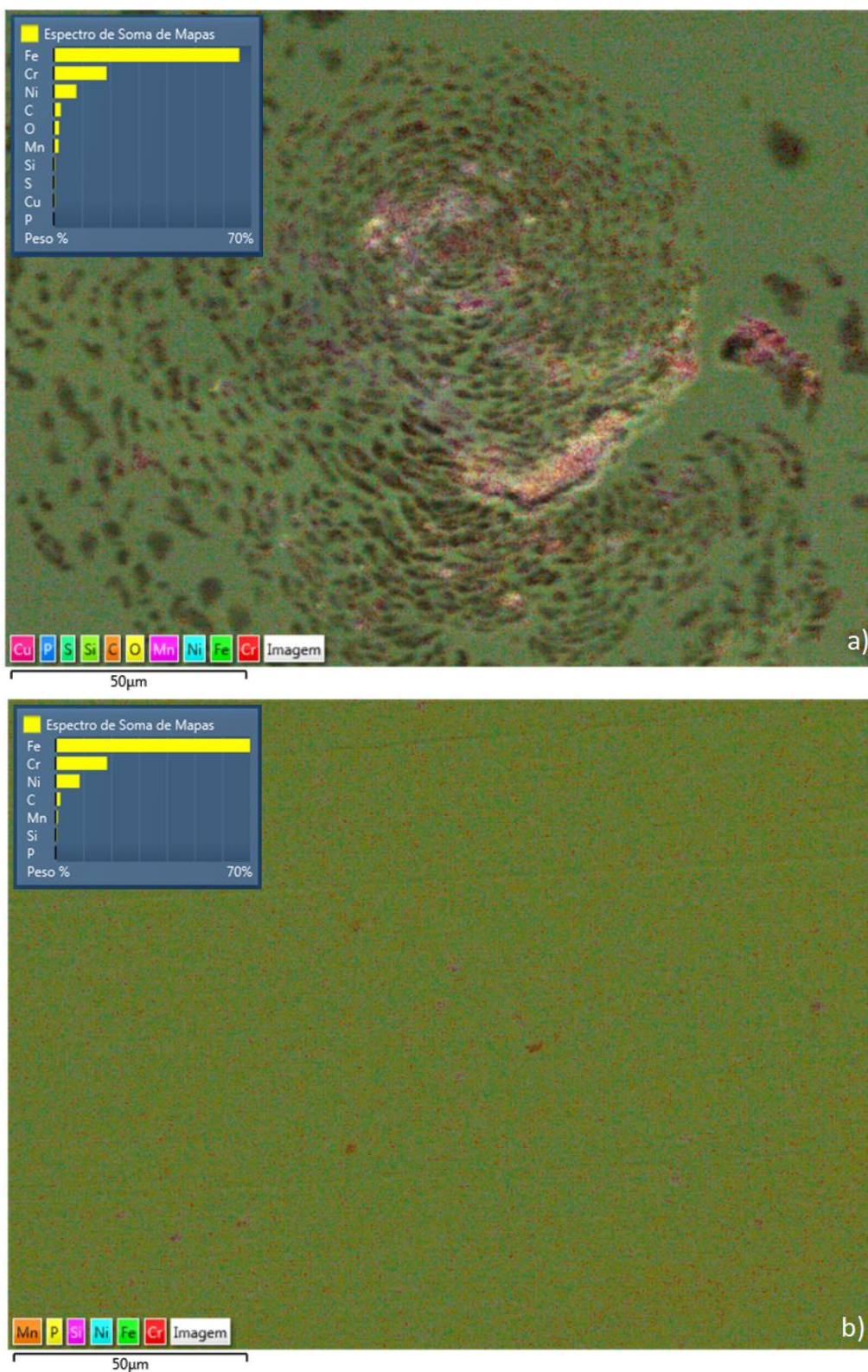
As áreas que não sofreram corrosão por pites apresentam melhor distribuição de elementos de liga, fortalecendo a teoria da ausência da corrosão generalizada. Para este estudo, apenas a corrosão localizada foi encontrada. Todavia tal fato ainda pode ser analisado pelo interferômetro.

Os elementos encontrados nos pites corroboram com o esperado para o aço inoxidável AISI 304, apresentando as faixas mais expressivas nos elementos ferro, cromo e níquel em todos os ensaios. O ensaio contendo a dose de 10^{15} ions.cm⁻² de cobre apresentou a melhor leitura do cloro, sendo detectado em maior quantidade na profundidade dos pites, possivelmente na forma de cloretos, óxidos e compostos complexos [22,90]. O elemento cobre aparece em alguns ensaios, porém não é mensurável pela sua quantidade ínfima.

Pela distribuição dos elementos, corroborou-se com a literatura na sua disposição, com possível efeito do campo elétrico descrito para as cavidades ativas dos pites. Tal efeito é dado como um fenômeno autocatalítico pela aglomeração de cargas, possibilitando alteração do pH local nas amostras sem implantação e com menor dose de íons de cobre [96].

Conforme mencionado anteriormente, a incorporação do cobre, em certas quantidades, pode incidir no aumento da suscetibilidade a corrosão por pites, todavia para a amostra com dose de 10^{16} ions.cm⁻² de cobre houve tendência a inibição de sua propagação no sentido da profundidade, porém agindo lateralmente. O acúmulo de elementos nos pites foi menor do que as outras amostras, corroborando com a teoria da diminuição da dissolução do material pela presença do cobre [19,21]. Outro estudo denota que quanto maior o teor de cobre, as paredes das cavidades apresentam tendência a serem livres de corrosão [22].

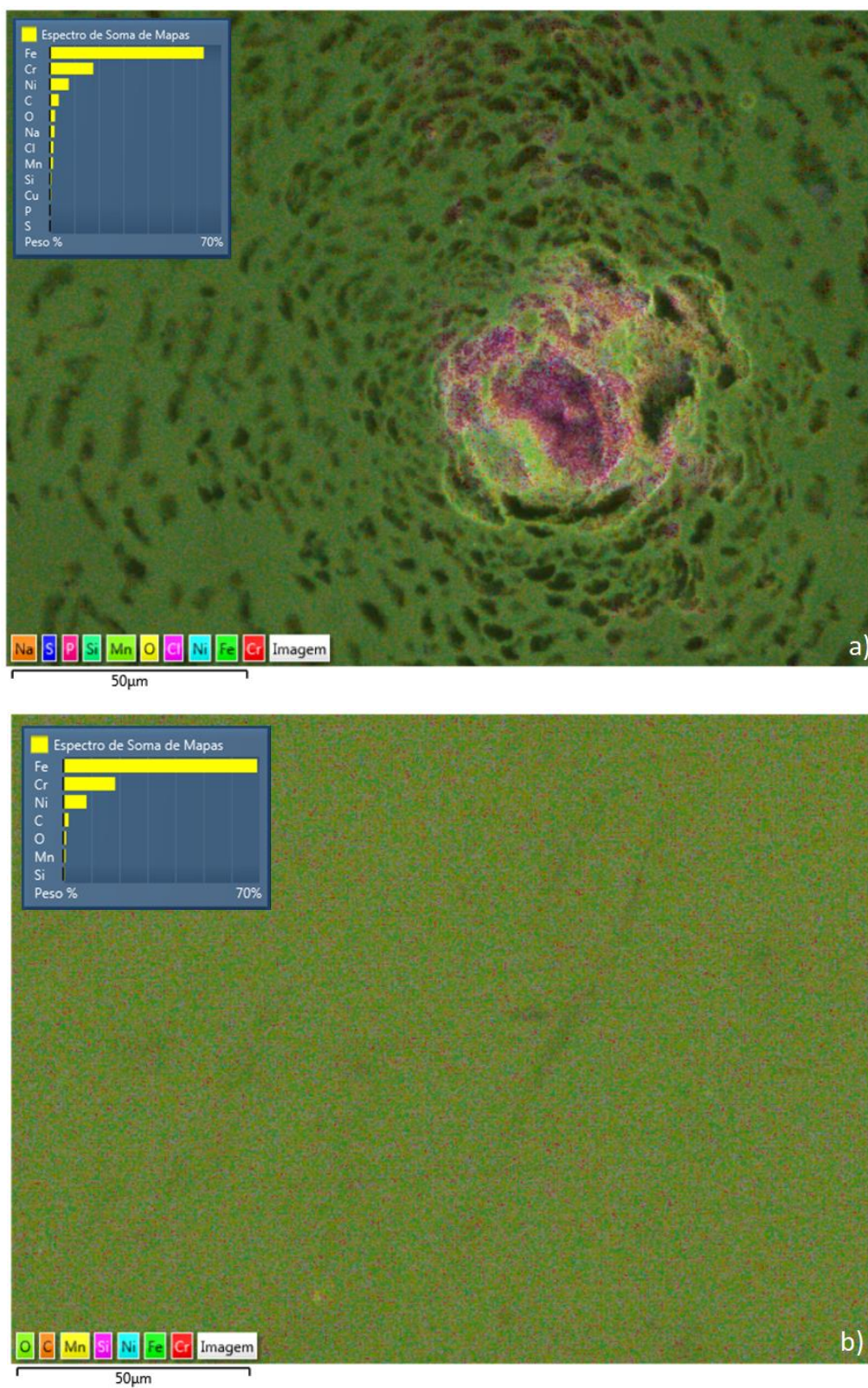
Figura 26 – Caracterização por EDS do aço AISI 304 sem íons implantados



- a) Mapeamento por EDS do pite para o aço AISI 304 sem íons implantados;
 b) Mapeamento por EDS da área não afetada para o aço AISI 304 sem íons implantados.

Fonte: o autor (2017).

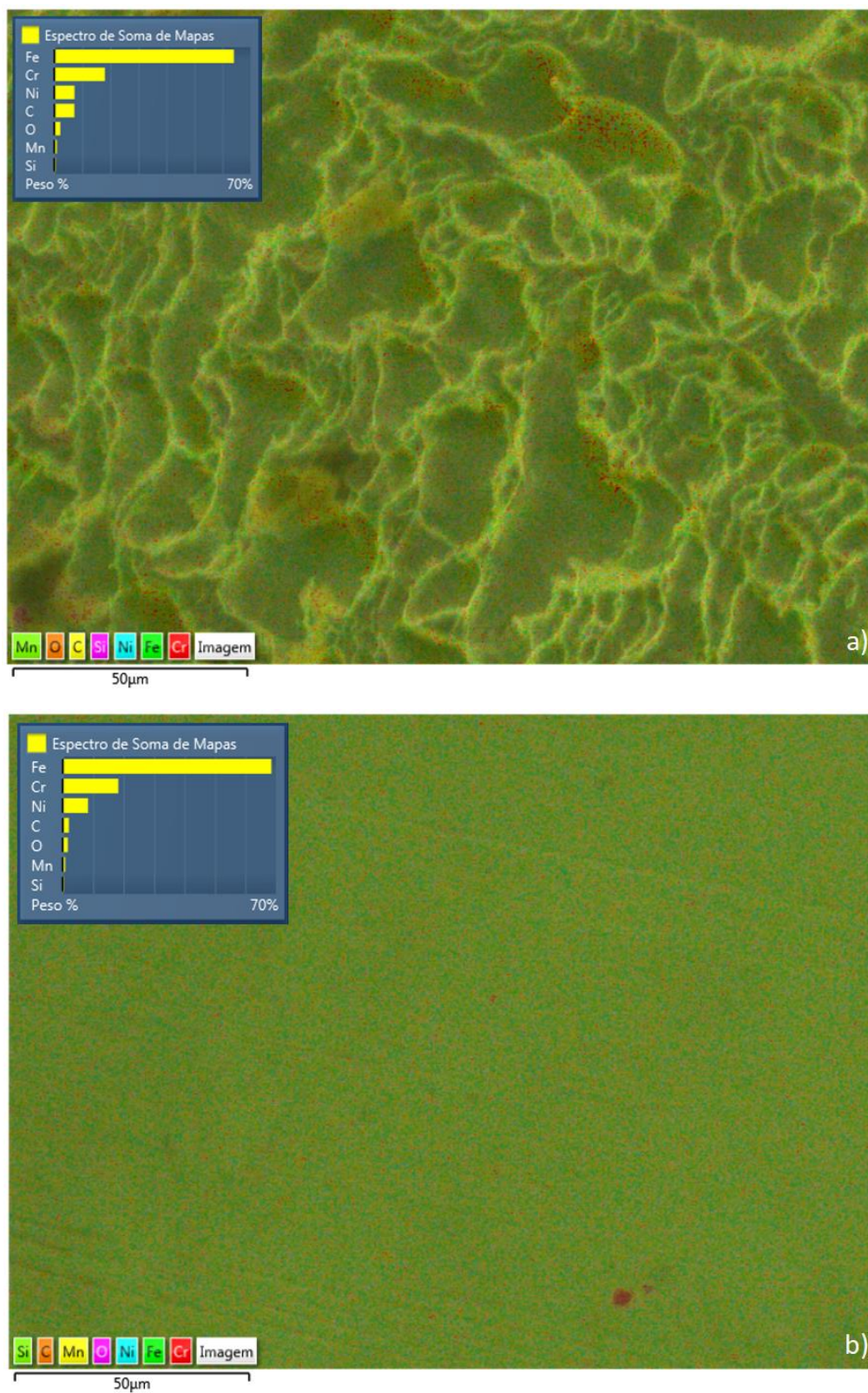
Figura 27 – Caracterização por EDS do aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados



- a) EDS do pite para o aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados;
 b) EDS da área não afetada para o aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados.

Fonte: o autor (2017).

Figura 28 – Caracterização por EDS do AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados



- a) EDS do pite para o aço AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados;
 b) EDS da área não afetada para o aço AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados.

Fonte: o autor (2017).

4.2.4 Caracterização Morfológica por Interferometria

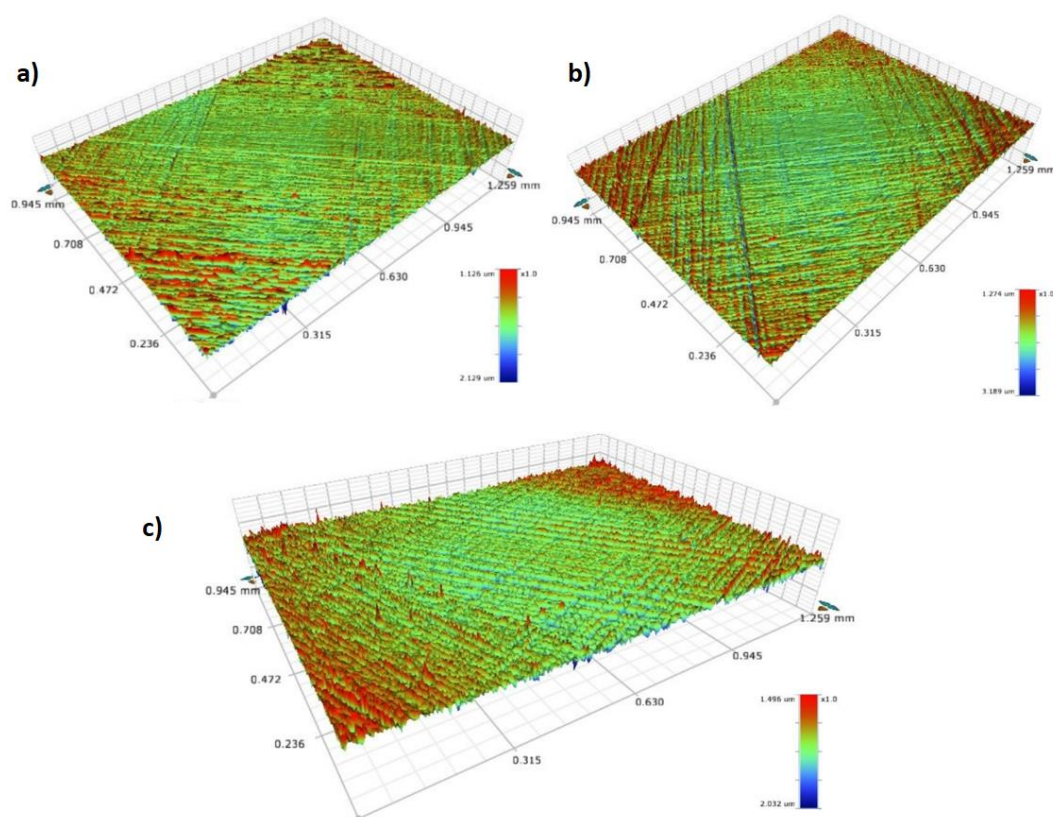
A Figura 29 apresenta as imagens tridimensionais da topografia dos sistemas estudados, nas áreas não atacadas do material. Os valores referentes à rugosidade superficial média aritmética (S_a), desvio quadrático (S_q), altura do pico máximo (S_p), profundidade máxima do vale (S_v) e altura máxima entre os extremos (S_z) estão descritos na Tabela 4 para fins comparativos.

Tabela 4 – Parâmetros de rugosidade para as amostras do aço AISI 304

Íons.cm ⁻²	S_a (nm)	S_q (nm)	S_p (nm)	S_v (nm)	S_z (nm)
0	65	95	1126	-2129	3255
10 ¹⁵	85	124	1274	-3189	4463
10 ¹⁶	97	130	1496	-2032	3528

Fonte: o autor (2017).

Figura 29 – Imagens em 3D da topografia para os sistemas estudados

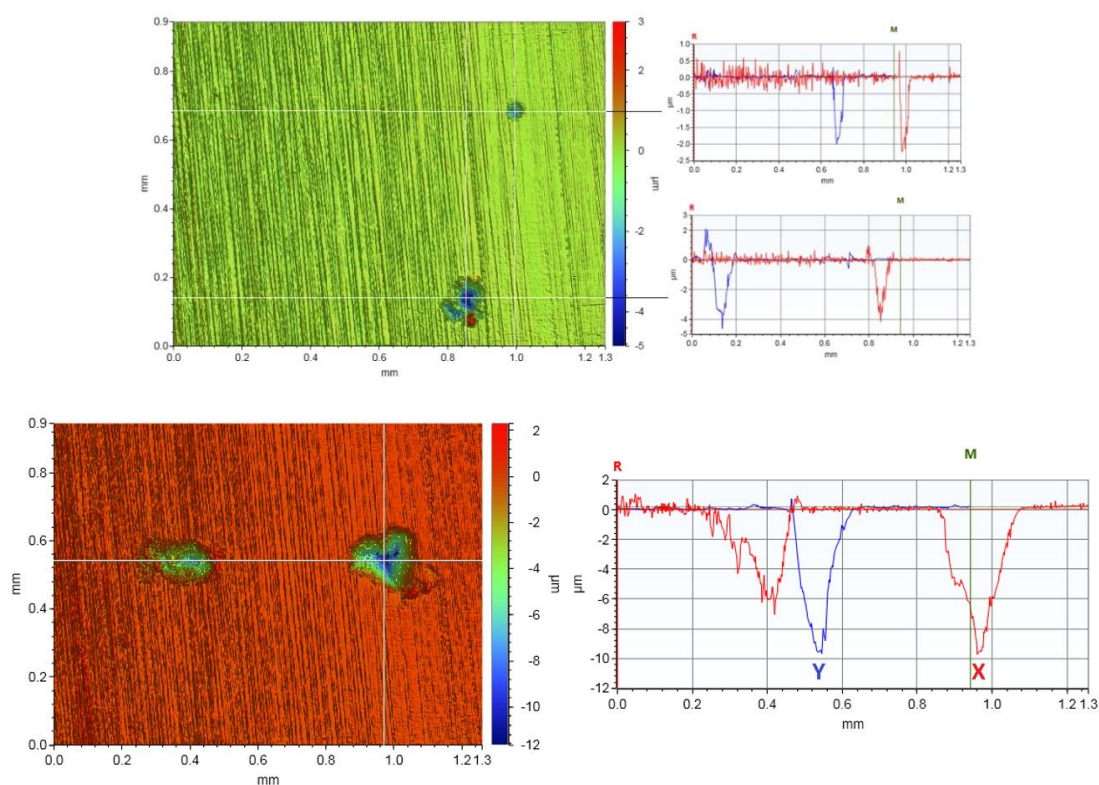


a) Superfície do aço AISI 304 sem íons implantados; b) Superfície do aço AISI 304 com dose 10¹⁵ íons.cm⁻² de cobre implantados; c) Superfície do aço AISI 304 com dose 10¹⁶ íons.cm⁻² de cobre implantados. Fonte: o autor (2017).

Os resultados obtidos indicam que os perfis de rugosidade tendem a aumentar para as amostras implantadas, tanto o parâmetro S_a quanto sua função quadrática S_q que denota ainda mais as imperfeições dos picos. Quanto maiores esses dois valores, maiores serão os defeitos superficiais encontrados. Esse efeito pode ser gerado como resultado das colisões criadas entre os íons de cobre acelerados e os elementos do retículo cristalino do substrato [1,3]. O único dado numericamente inferior a uma das amostras com íons implantados foi o vale máximo (S_v) do aço AISI 304 sem implantação, porém pode ser considerado irrelevante ao ocorrer naturalmente nos materiais devido à preparação das amostras ou falhas inerentes do material.

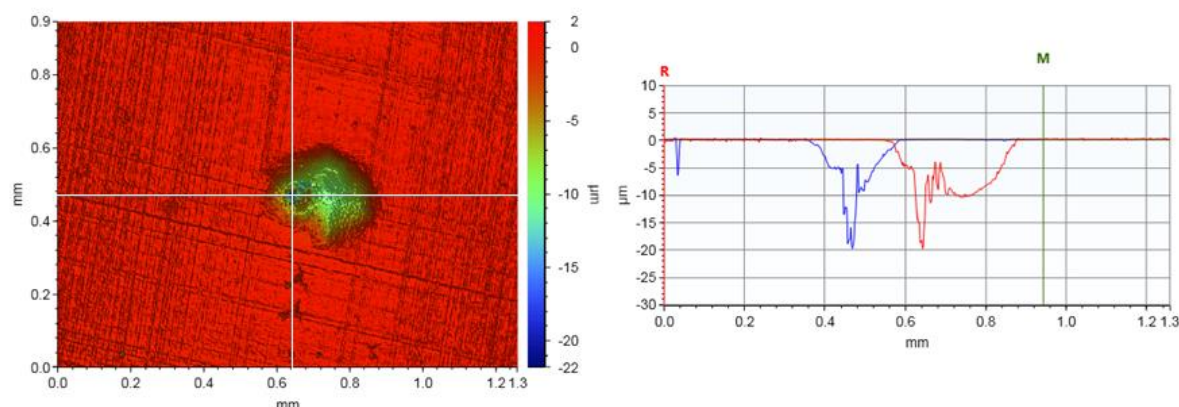
Ainda através da técnica de interferometria, foi possível determinar a profundidade dos pites. As Figuras 30 – 32 ilustram o perfil das cavidades, onde foi determinado um platô linear como base e identificados os vales relativos à base zero. Nos perfis, à direita da imagem, as linhas em vermelho indicam o perfil no sentido da abcissa, enquanto as linhas em azul indicam a varredura no eixo das ordenadas.

Figura 30 – Morfologia superficial e gráficos do perfil de profundidade de alguns dos pites incidentes da amostra do aço AISI 304 sem íons implantados



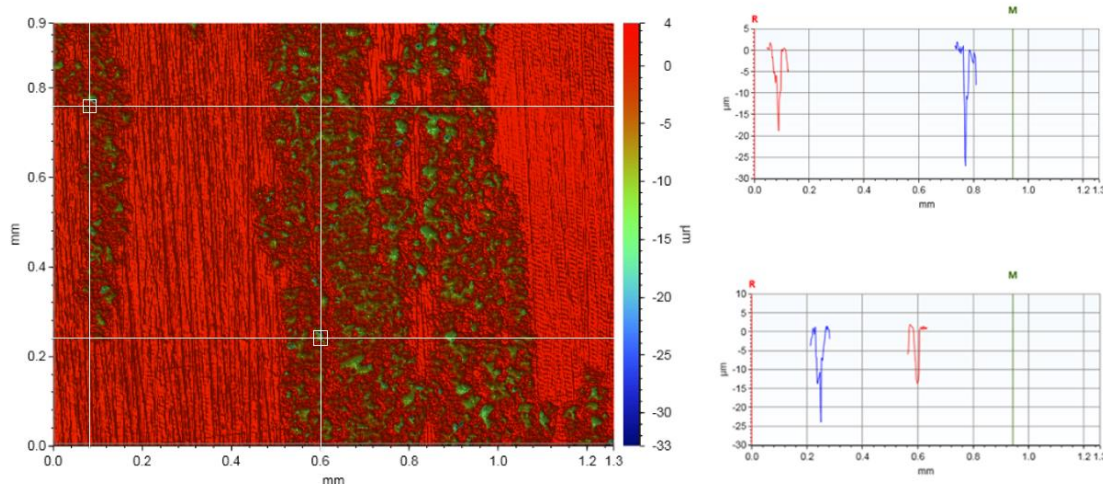
Fonte: o autor (2017).

Figura 31 – Morfologia superficial e gráficos do perfil de profundidade de alguns dos pites incidentes da amostra do aço AISI 304 com dose de 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados



Fonte: o autor (2017).

Figura 32 – Morfologia superficial e gráficos do perfil de profundidade de alguns dos pites incidentes da amostra do aço AISI 304 com dose de 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados



Fonte: o autor (2017).

Como esperado pela caracterização eletroquímica, todas as amostras apresentaram alterações morfológicas pela incidência dos pites. Percebe-se que em todos os ensaios a topografia superficial ante as cavidades dos pites apresentou coerência, indicando baixo índice de variação superficial e consequentemente sem evidência de degradação por corrosão generalizada que seria uma das causas do aumento da rugosidade. Os pites aparecem com maior frequência na maior dose de implantação, com profundidade média de $13,23 \mu\text{m} \pm 0,01$; a dose mínima apresentou profundidade média na faixa de $9,01 \mu\text{m} \pm 0,02$ e por fim o aço AISI 304 sem íons implantados apresentou profundidade média de $6,00 \mu\text{m} \pm 0,02$. Dentre todas as amostras, incluindo as triplicatas, o vale mais profundo encontrado nos

resultados foi de 41,81 μm , incidente em uma das amostras com dose de implantação de 10^{15} ions.cm⁻² de forma isolada.

Dependendo dos parâmetros de equipamento utilizados, as variações de medidas em um mesmo ponto podem ocorrer com erros menores que 10 % durante as leituras. Tal técnica é extremamente relevante e indicada para a análise de pites e suas profundidades [95]. Nesses termos, o intervalo de significância, para o cálculo da margem de erro, adotado para o presente estudo foi de 5 % [95,96].

Os diâmetros médios, obtidos por amostragem de pontos aleatórios, também foram obtidos através da técnica de interferometria. A maior média relatada foi de 0,22 mm \pm 0,03 para a dose de implantação de 10^{15} ions.cm⁻². Seguido pela amostra sem íons implantados com 0,14 mm \pm 0,03. Para a maior dose de íons de cobre, constatou-se a menor média de diâmetros dos pites, 0,06 mm \pm 0,01, todavia com maior proximidade e incidência.

Com o auxílio do software Fiji – ImageJ, as densidades de pontos isolados foram estimadas para os casos em estudo. O aço AISI 304 sem implantação, exibiu a menor densidade por unidade de área, fixada em 879 pites/mm². Para a dose mais baixa de íons implantados, constatou-se um aumento de 9,3 % na densidade calculada para o aço AISI 304 padrão, sendo 961 pites/mm². Para a amostra com dose de 10^{16} ions.cm⁻² de íons implantados, a incidência dos pites foi tão próxima que o cálculo foi dado em termos de área de cobertura dos pites por área total da amostra. A área de cobertura dos pites foi de 0,07 cm² da área total exposta.

Para fins comparativos, os dados foram alocados na Tabela 5, juntamente com o cálculo de cobertura superficial dos pites em relação a área total exposta das amostras durante o ensaio. Pela norma ASTM G46-94, as áreas mais afetadas das amostras podem ser enquadradas como categoria A5B1C1 na tabela de classificação padrão para os pites [94].

Tabela 5 – Parâmetros obtidos para os sistemas estudados

Dose Íons.cm⁻²	Diâmetro médio	Profundidade média	Densidade amostral	Cobertura
0	0,14 mm \pm 0,03	6,00 μm \pm 0,02	879 pites/mm ²	0,01 %
15	0,22 mm \pm 0,03	9,01 μm \pm 0,02	961 pites/mm ²	0,01 %
16	0,06 mm \pm 0,01	13,23 μm \pm 0,01	0,07 cm ²	7,00 %

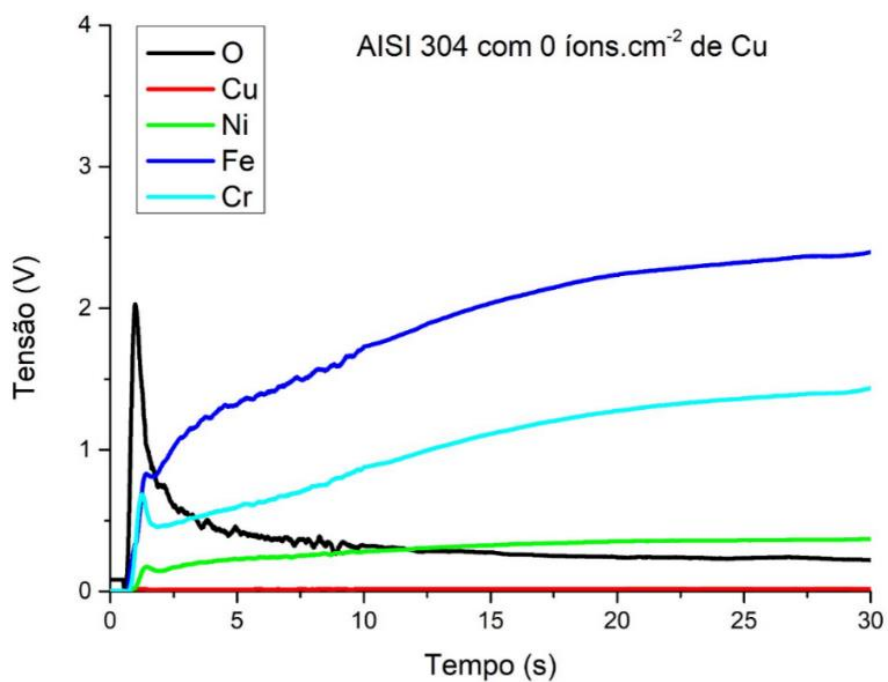
Fonte: o autor (2017).

Os resultados levam a crer que a propagação dos pites é diretamente influenciada pela quantidade de íons implantados, sendo determinantes também para seu perfil. Na menor dose, os pites tendem a ser mais profundos com relação ao prolongamento do tempo decorrido, tendendo ao rompimento do material, porém em menor quantidade do que na maior dose de íons implantados. Na maior dose tendem a se propagar lateralmente, atingindo profundidades mais constantes. Os efeitos corrosivos, no entorno das amostras, não parecem alterar significativamente os parâmetros de rugosidade determinados anteriormente, todavia para a corrosão por pites, o foco é a determinação dos vales e estabilidade após cavidade.

4.2.5 Caracterização por GD-OES e Simulação de Profundidade

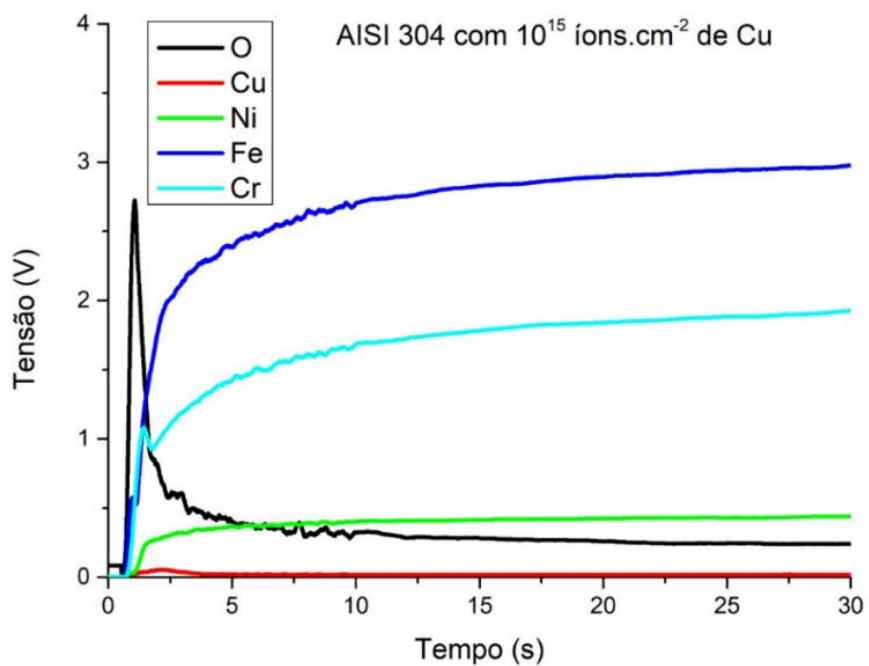
Através da técnica de GD-OES foi possível mapear os elementos contidos nos corpos de prova conforme ilustrado nas Figuras 33 – 35. O foco consistiu nos elementos principais presentes aço inoxidável como, por exemplo, o ferro, níquel e cromo, com o adendo de cobre, material motivo do estudo, e do oxigênio por sua possível presença. A presença do oxigênio já era esperada, possivelmente ligado na forma de óxidos e adsorvido superficialmente do contato com o ar atmosférico. Ao comparar as amostras com diferentes parâmetros de processo, percebe-se que o oxigênio não apresenta grandes oscilações, sugerindo um possível padrão entre as doses. Na análise gráfica do cobre, existe nítida diferença entre os picos, onde a mais alta dose de íons implantados é bem mais acentuada nos gráficos, assim como denota que o aço AISI 304 sem implantação não apresentou incidência de cobre. O GD-OES confirma a presença do material implantado, corroborando com a literatura e com a veracidade do processo de implantação iônica.

Figura 33 – Mapeamento dos principais elementos da amostra de aço AISI 304 sem íons de cobre implantados



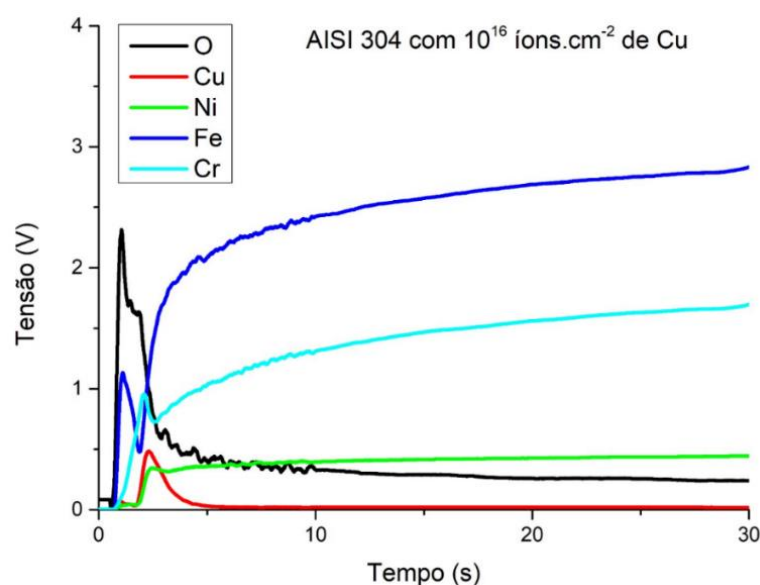
Fonte: o autor (2017).

Figura 34 – Mapeamento dos principais elementos da amostra de aço AISI 304 com dose de 10^{15} íons.cm⁻² de cobre implantados



Fonte: o autor (2017).

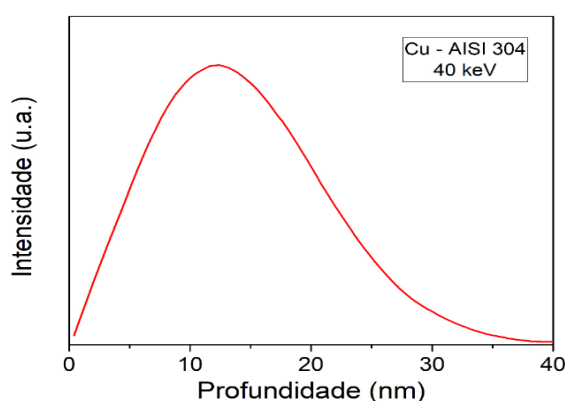
Figura 35 – Mapeamento dos principais elementos da amostra de aço AISI 304 com dose de 10^{16} íons.cm⁻² de cobre implantados



Fonte: o autor (2017).

A determinação da profundidade de implantação iônica não é um fato trivial, porém pode ser estimada através de projeções computadorizadas. Uma das alternativas é o conjunto de programas computacionais denominado *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM) [62], baseado nas interações dos íons com a matéria, conforme descrito no referencial teórico, e aplica o método de simulação de Monte Carlo. A Figura 36, ilustra o perfil de profundidade para o aço AISI 304 com íons de cobre implantados para ambas as doses. Através das energias envolvidas, é estimado que os íons acelerados podem chegar a uma profundidade de até 40 nm da superfície do substrato, com uma concentração de pico, maior teor de cobre, na profundidade de 12 nm.

Figura 36 – Simulação de profundidade de implantação dos íons de cobre pelo SRIM



Fonte: o autor (2017).

5 CONCLUSÃO

Através do presente trabalho, foi possível implantar íons de cobre em um substrato de aço inoxidável AISI 304 com doses de implantação de cobre, de 10^{15} íons.cm⁻² e 10^{16} íons.cm⁻². É sabido que as quantidades de cobre impostas no material possuem características bactericidas conhecidas. Através de simulações computacionais, previu-se que nos parâmetros escolhidos, a profundidade de implantação dos íons no substrato atingiu até 40 nm da superfície, com uma concentração de pico, maior teor de cobre, na profundidade de 12 nm. A caracterização estrutural demonstrou que a implantação de cobre foi bem-sucedida no substrato e que estes íons participaram do processo de corrosão localizada por pites quando estiveram presentes.

Os ensaios eletroquímicos mostraram que não ocorreu a repassivação das amostras estudadas, indicando que estas não conseguem regenerar a camada de óxido protetor nesse meio clorado de NaCl 3,5 % em peso. A amostra com dose de 10^{16} íons.cm⁻² de cobre apresentou a maior tendência de formação de pites; com esta dose de íons o potencial de pite foi o de menor valor. A amostra com a dose de 10^{15} íons.cm⁻² de cobre apresentou o potencial de pites semelhante ao do aço inoxidável AISI 304 sem implantação de cobre. Pelo monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), notou-se o potencial mais positivo para as amostras que foram implantadas com o elemento cobre. Isso, também indica a possibilidade de um sistema corrosivo mais acentuado devido a formação dos micropares galvânicos entre o cobre implantado e a matriz do aço inoxidável AISI 304, dado pela diferença de potenciais dos elementos envolvidos no contato dos materiais, o que pode ocasionar o aumento da incidência da corrosão localizada.

Através da microscopia foi possível ver a distinta morfologia de cada superfície e sua deterioração característica. As amostras com dose de 10^{16} íons.cm⁻² de cobre implantado exibiram maior incidência e formação de aglomerados de pites em todos os ensaios com cavidades muito próximas umas das outras. Exprime característica de perfil amplo com ataque de propagação lateral e tendência a estabilização da propagação da corrosão no sentido da profundidade. Ao contrário das outras amostras, sem implantar e com dose de 10^{15} íons.cm⁻², que denotaram formação de pites de simetria circular com micro perfurações no interior dos vales dos pites, classificadas como estreitas e indicam tendência ao aumento da profundidade com

o incremento do tempo. Para os parâmetros utilizados, os íons de cobre produzem o aumento gradativo da incidência de pites.

No ensaio EDS observou-se que as áreas que não sofreram corrosão, apresentaram uma melhor distribuição dos elementos de liga. Dentro dos pites, encontrou-se uma quantidade maior de cloro e de cromo comparados com as áreas não atacadas e baixa homogeneidade dos elementos. O ensaio corrobora com o esperado para o aço inoxidável AISI 304, apresentando as faixas mais expressivas nos elementos ferro, cromo e níquel em todas as análises.

Os resultados obtidos na interferometria indicaram que os perfis de rugosidade tendem a aumentar para as amostras implantadas, possivelmente devido aos defeitos de superfície causados pelas colisões dos íons de cobre acelerados no substrato. Os pites aparecem com maior frequência na maior dose de implantação, com profundidade média de $13,23 \mu\text{m} \pm 0,01$. Os resultados levam a crer que a propagação dos pites é diretamente influenciada pela quantidade de íons implantados, sendo determinantes também para seu perfil de forma.

A maior valor relatado para os diâmetros médios dos pites foi de $0,22 \text{ mm} \pm 0,03$ para a dose de implantação de $10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$. Seguido pela amostra sem íons implantados com $0,14 \text{ mm} \pm 0,03$. Para a maior dose de íons de cobre, constatou-se a menor média de diâmetros dos pites, $0,06 \text{ mm} \pm 0,01$, todavia a densidade dos pites por unidade de área foi muito superior aos demais sistemas.

A menor densidade por unidade de área, foi exibida pelo aço AISI 304 sem incidência de íons, fixada em 879 pites/mm² que remete a 0,01% de cobertura superficial dos pites em relação a área total exposta. A dose mais baixa de íons implantados apresentou 961 pites/mm² com 0,01% de cobertura superficial. Para a amostra com dose de $10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ de íons implantados, a incidência dos pites foi superior as demais. A área dos pites foi de 0,07 cm² por área total da amostra com 7% de cobertura superficial.

Mesmo apresentando efeitos negativos quanto à resistência a corrosão, a implantação de cobre em doses maiores pode ser utilizada na indústria em geral como, por exemplo, em elementos de máquinas ou peças de contato que não sofram com os efeitos atenuantes dos pites, como é o caso de maçanetas, mesas de preparação ou até mesmo guichês. Doses menores, mesmo com leve característica bactericida, ainda podem ser aproveitadas, já que há pouca variação

na susceptibilidade quanto à corrosão em comparação com o aço AISI 304 sem implantação. De qualquer forma, a cada aplicabilidade proposta, novos estudos devem ser realizados.

REFERÊNCIAS

- [1] MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. 2. ed. Elsevier, 2010.
- [2] MATTOX, Donald M. Ion plating: past, present and future. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 133-134, p. 517-521, 2000.
- [3] SCHMIDT, B; WETZIG, K. **Ion Beams in Materials Processing and Analysis**. Springer: New York, 2013. 418 p.
- [4] SIOSHANSI, Piran; TOBIN, Eric, J. Surface treatment of biomaterials by ion beam processes. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 83, p. 175-182, 1996.
- [5] RODRIGUES, L. B. Aplicação de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, São Leopoldo, v. 9, n. 2, p. 63-76, 2013.
- [6] LALLEY, Jacob et al. Silver-based antibacterial surfaces for drinking water disinfection: an overview. **Current Opinion in Chemical Engineering** 2014, Amsterdam, v. 3, p. 25–29, 2014.
- [7] FENG, Q. L. et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Biomedical Materials Research**, Hoboken, v. 52, n.4, p. 662-668, 2001.
- [8] SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. et al. Influence of silver content on the tribomechanical behavior on Ag-TiCN bioactive coatings. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 206, p. 2192-2198, 2012.
- [9] TECHNOLOGY UTILIZATION CONFERENCE, 1972, Washington. **Proceedings...** Washington: National Aeronautical and Space Administration, 1972.
- [10] MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation, and Contamination Control**. Society of Vacuum Coaters. New Mexico: Noyes Publications, 1998.
- [11] BIDHENDI, H. R A.; POURANVARI, M. Corrosion study of metallic biomaterials in simulated body fluid. **Association of Metallurgical Engineers of Serbia. Metalurgija - MJoM**, v. 17 p. 13-22, 2011.
- [12] GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 360 p.
- [13] SHACKELFORD, J. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson 2008. 546 p.
- [14] CRAIG, B. D.; ANDERSON, D. B. **Handbook of Corrosion Data**. ASM International: USA, 2002. 990 p.
- [15] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. Curitiba, PR: Hemus, 2000. 349 p.
- [16] CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável Aplicações e Especificações**. Núcleo Inox, Acesita, 2001. 48 p.

- [17] AHMED, S. Influence of high temperature on corrosion behavior of 304 stainless steel in chloride solutions. **American Institute of Physics**, v. 6, n. 115301, 2016.
- [18] PARDO, A. et al. Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel with Cu coatings in H₂SO₄, **Applied Surface Science** n. 253, p. 9164–9176, 2007.
- [19] SOURISSEAU, T; CHAUVEAU, E; BAROUX; B. Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media, **Corrosion Science** n. 47, p. 1097–1117, 2005.
- [20] HONG, I. T; KOO, C. H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel, **Materials Science and Engineering A** n. 393, p. 213–222, 2005.
- [21] UJIRO, T. et al. Effect of alloying Cu on the corrosion resistance of stainless steels in chloride media, **Corrosion Science** v. 43, n. 11, p. 2185-2200, 2001.
- [22] GRONEMEYER, F. G. **Propriedades antimicrobianas do cobre**. Procobre Brasil, [201-]. Disponível em: <<http://procobre.org/pt/?download=5516>>. Acesso em: 01 maio. 2016.
- [23] SENAI. **Metalurgia das ligas de cobre**. 5 ed. belo horizonte, dfp/dat - departamento regional de minas gerais, 1987. 118 p.
- [24] WAN, Y.Z.; RAMAN S.; HE, F.; HUANG, Y. Surface modification of medical metals by ion implantation of silver and copper. **Vacuum**, v. 81 p. 1114-1118, 2006.
- [25] EMEKA, E. O. et al. The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels. **Electrochimica Acta** 55 p. 5028–5035, 2010.
- [26] PARDO, M. C. et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions, **Corrosion Science** n. 49, p. 510–525, 2007.
- [27] TONG, X. et al. Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering C** n. 71, p. 1079-1085, 2017.
- [28] LINS, V. F.C. et al. Corrosion resistance of AISI 304 and 444 stainless steel pipes in sanitizing solutions of clean-in-place process. **Materials Research**, n. 19(2) p. 333-338, 2016.
- [29] GERMANO, P. M. L; GERMANO, M. I. S. **Higiene e vigilância sanitária de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Varela, 2001. 629 p.
- [30] BRET, M. A; BRET A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods and Applications**. Oxford Press: New York, 1994. 427 p.
- [31] SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods**. CRC Press: New York, 2010. 403 p.
- [32] BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Publication, 2006.
- [33] GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.

- [34] DORF, R. C. **The Engineering Handbook**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2000.
- [35] CALDERON, V. et al. Ag⁺ release and corrosion behavior of zirconium carbonitride coatings with silver nanoparticles for biomedical devices. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 222, p. 104-111, 2013.
- [36] FERREIRA, *et al.* **Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Química Aplicada – Corrosão**. Curitiba: Petrobrás, 2002. 30 p.
- [37] ZEMPULSKI, L. N.; ZEMPULSKI, M. F. S. **Dossiê Técnico: Oxidação Negra**. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT; Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar, 2008.
- [38] ROBERGE P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999. 1128 p.
- [39] DE ROOIJ, A. The oxidation of silver by atomic. **ESA Journal**, Noordwijk, v. 13, p. 363-382, 1989.
- [40] ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Volume 13B, Corrosion: Materials**, 2005. 703 p.
- [41] FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion Engineering**. 2. ed. Minnesota, McGraw-Hill, 1978. 488 p.
- [42] NESTOR P. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Boston: Kluwer Academic Publishers 2004. 362 p.
- [43] RODRIGUES, D. C. *et al.* Titanium Corrosion Mechanisms in the Oral Environment: A Retrieval Study. **Materials**, v. 6, p. 5258-5274, 2013.
- [44] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting and Crevice Corrosion**. Houston, Texas: Nace International – The Corrosion Society, 2005, 584 p.
- [45] XAVIER, J. B. *et al.* **Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes**. Biomatemática - Boletim de Biotecnologia. Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2002.
- [46] NOVELLO, Junia C. de Lima. **Implantação de íons de prata em aço inoxidável e infecção fágica para o controle de adesão e formação de biofilmes bacterianos na indústria de alimentos**. 2012. 112 f. Tese (Doutorado em ciência e tecnologia de alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- [47] NETO, E. A. B.; RIBEIRO, C.; ZUCULOTTO, V. **Síntese de nanopartículas de prata para aplicação na sanitização de embalagens**. Embrapa, 2008. Disponível em: <<http://www.clickciencia.ufscar.br/portal/edicao19/Artigo.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2014.
- [48] MEI, S. et al. Antibacterial effects and biocompatibility of titanium surfaces with graded silver incorporation in titanium nanotubes. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 35, p. 4255-4265, 2014.
- [49] NAN L; YANG K. Cu Ions Dissolution from Cu-bearing Antibacterial Stainless Steel. **J Mater Science Technology**, Elsevier, v. 26, n. 10, p. 941-944, 2010.

- [50] NAN, L. et al. Study on antibacterial mechanism of copper-bearing austenitic antibacterial stainless steel by atomic force microscopy, **J Mater Sci: Mater Med** 19 p. 3057–3062, 2008.
- [51] XIONG, J; XU, B; NI, H. Antibacterial and corrosive properties of copper implanted austenitic stainless steel, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* v. 16, n. 3, p. 293, 2009.
- [52] DAN, Z. G. et al. Microstructure and antibacterial properties of AISI 420 stainless steel implanted by copper ions, **Corrosion Science** n. 49, p. 510–525, 2007.
- [53] REN, L. et al. Determination of Cu²⁺ ions release rate from antimicrobial copper bearing stainless steel by joint analysis using ICP-OES and XPS, **Materials Technology: Advanced Biomaterials** v. 30, n. B2, p. B86-B89, 2015.
- [54] RONGSHENG, C. et al. A preliminary study on antibacterial mechanisms of silver ions implanted stainless steel, **Vacuum**, n. 89, p. 249-253, 2013.
- [55] MARTINEZ, L; GOMEZ, G; PEREZ, F. L. Sinergistic effect of ion implantation as a surface modification technique to improve localised corrosion of AISI 304 austenitic stainless steel, **Surface & Coatings Technology**, n. 195, p. 70–80, 2005.
- [56] ZHANG, E; CHEN, Y; TANG, Y. Effect of copper ion implantation on corrosion morphology and corrosion behavior of LaFe_{11.6}Si_{1.4} alloy. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 5, p. 269, 2012.
- [57] BAO, X. et al. Interaction of oxygen with silver at high temperature and atmospheric pressure: a spectroscopic and structural analysis of a strongly bound surface species. **Physical Review B**, College Park, v. 54, n. 3, p. 2249-2262, 1996.
- [58] HILDEBRAND, H. F. et al. Surface coatings for biological activation and functionalization of medical devices. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 200, p. 6318-6324, 2006.
- [59] TAMULEVICIUS, S; PRANEVICIUS, L. Ion-beam-activated processes on the surfaces of solids. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 71, p. 239-249, 1995.
- [60] GARCIA, J. A; RODRIGUEZ, R. J. Ion implantation techniques for non-electronic applications, **Vacuum**, n. 85, p. 1125-1129, 2011.
- [61] SONG, Y. et al. High-selectivity electrochemical conversion of CO₂ to ethanol using a copper nanoparticle/n-doped graphene electrode, **Chemistry Select**, n. 1, p. 6055–6061, 2016.
- [62] ZIEGLER J. F. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter. Disponível em: < <http://www.srim.org> >. Acesso em: 10/07/2017
- [63] SCHIETTEKATTE, F. Fast Monte Carlo for ion beam analysis simulations, *lear Instruments and Methods*. **Physics Research B** 266 p.1880–1885, 2008.

- [64] THOMOPOULOS, N. **Essentials of monte carlo: statistical methods for building simulation models**. 1. ed. New York: Springer, 2013.
- [65] ZENG, X. **Ion implantation**. City University of Hong Kong, Kowloon, 1998.
- [66] MOUTARLIER, V. et al. Glow discharge optical emission spectroscopy: a complementary technique to analyze thin electrodeposited polyaniline films. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 550, p. 27-35, 2014
- [67] PISONERO, Jorge et al. Glow discharge optical emission spectroscopy: a complementary technique to analyze thin electrodeposited polyaniline films. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 25, n. 1, p. 11-18, 2006.
- [68] SHIMIZU, K. et al. Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, Amsterdam, v. 58, p. 1573-1583, 2003.
- [69] GAMEZ, Gerardo et al. Surface elemental mapping via glow discharge optical emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, Amsterdam, v. 70, p. 1-9, 2012.
- [70] SUZUKI, S.; KAKITA, K. A comparative study of GDOES, SIMS and XPS depth profiling of thin layers on metallic materials. **Journal of Surface Analysis**, Tokyo, v. 12, n. 2, 2005
- [71] MARCUS, R. K.; BROEKAERT, J. A. C. **Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy**. Chichester: J. Wiley, 2003. 498 p.
- [72] HORIBA SCIENTIFIC. **Pulsed RF glow discharged optical emission spectrometry**. Horiba, 2014. Disponível em: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/GDS/BRO_GD_March_2014.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2016.
- [73] Princeton Applied Research. **CORR-2**. Application Note CORR-2, Princeton, s.d.
- [74] BARD, A. J; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons: New York, 2001. 833 p.
- [75] ZOSKI C. G. **Handbook of Electrochemistry**. Elsevier 2007, 892 p.
- [76] SKOOG et al. **Fundamentos da Química Analítica**. São Paulo, SP: Thomson, 2006, 1026 p.
- [77] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Edusp: São Paulo, 2003, 176 p.
- [78] ASTM – American Society of Test and Materials. **G61-86: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel, or Cobalt Based Alloys**. ASTM International, USA, 2009.
- [79] ASTM – American Society of Test and Materials. **G119-09: Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2009.
- [80] Princeton Applied Research. **Eletrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques**. Application Note CORR-4, Princeton, s.d.
- [81] POPOV B. N. **Corrosion Engineering Principles and Solved Problems**. Elsevier 2015, 774 p.

- [82] ELLIS, J. **Displacement Measuring Interferometry**. SPIE Press: Washington, 2014. 135 p.
- [83] PADRON, I. **Interferometry**: research and applications. ItexLi, ed. 2, 2016. 462 p.
- [84] ZANI, M. L. Mesures Mécaniques La mesure de rugosité? Quelques normes... et plu et plusieurs dizaines de paramètres. **Mesures Mécaniques**, 758, p. 59-63, 2003.
- [85] CLOUD, G. **Optical Methods of Engineering Analysis**. Cambridge University Press: Cambridge, 1995. 503 p.
- [86] SEDRIKS A, J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York, NW: John Wiley & Sons, 1996, 464 p.
- [87] PADHY, N. et al. Corrosion behaviour of nitrogen ion implanted AISI type 304L stainless steel in nitric acid medium. **Corrosion Science**, Amsterdam, v. 5, p. 104-112, 2010.
- [88] ALLONSO-FALLEIROS, N; WOLYNEC, S. Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 77-84, 2002.
- [89] KVRVAN, A. et al. Microgalvanic Corrosion Behavior of Cu-Ag Active Braze Alloys Investigated with SKPFM. **Metals**, v. 6, n. 91, 2016
- [90] SAADAWY, M. Kinetics of Pitting Dissolution of Austenitic Stainless Steel 304 in Sodium Chloride Solution. **International Scholarly Research Network Corrosion**, p. 5, 2012.
- [91] ASADUZZAMAN, M. D; MUSTAFA, C. M; ISLAM, M. Effects of Concentration of Sodium Chloride Solution on the Pitting Corrosion Behavior of Aisi-304L Austenitic Stainless Steel. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 4, p. 477-483, 2011.
- [92] PENG, D, Q; BAI, X. D; CHEN, B. S. Effect of copper ions implantation on corrosion behavior of zircaloy-2 in 1M H₂SO₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, p. 337-343, 2006.
- [93] ORELLANA, L. M; PÉREZ, F. J; GÓMEZ, C. The effect of nitrogen ion implantation on the corrosion behaviour of stainless steels in chloride media. **Surface & Coating Technology**, v. 200, p. 1609-1615, 2005.
- [94] ASTM – American Society of Test and Materials. **G46-94: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2005.
- [95] CONTRERAS, E. Q. et al. Optical measurement of uniform and localized corrosion of C1018, SS410, and Inconel 825 alloys using white light interferometry. **Corrosion Science**, v. 87, p. 383-391, 2014.
- [96] ASTM - American Society of Test and Materials. **G16-95: Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2004.

ANEXO A – GRÁFICOS COMPLEMENTARES

Figura 37 – Curvas de OCP x t para amostras de aço AISI 304 sem íons de cobre implantados - triplicata

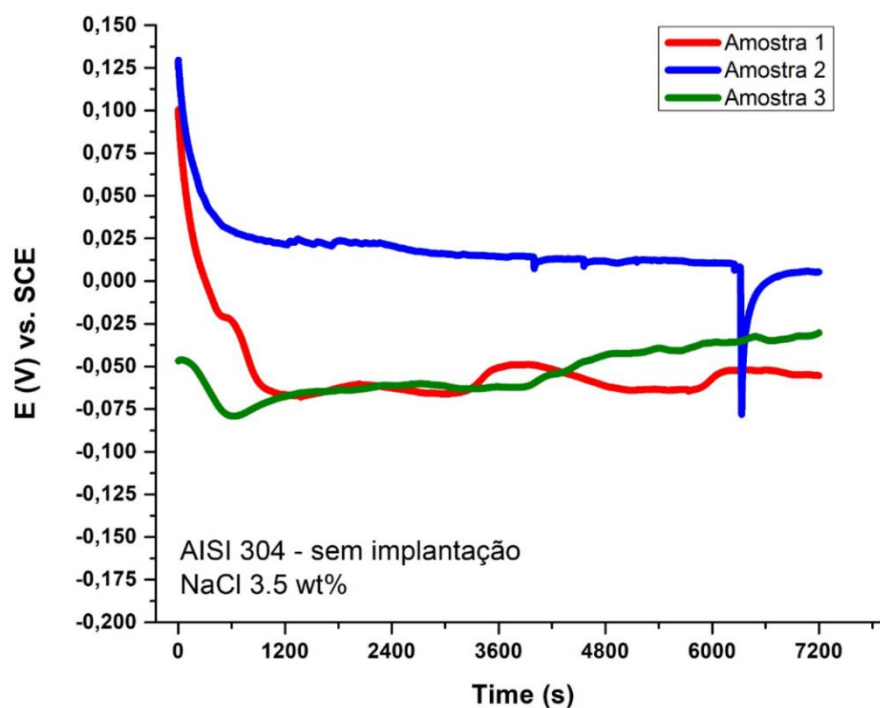


Figura 38 – Curvas de OCP x t para amostras de aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados

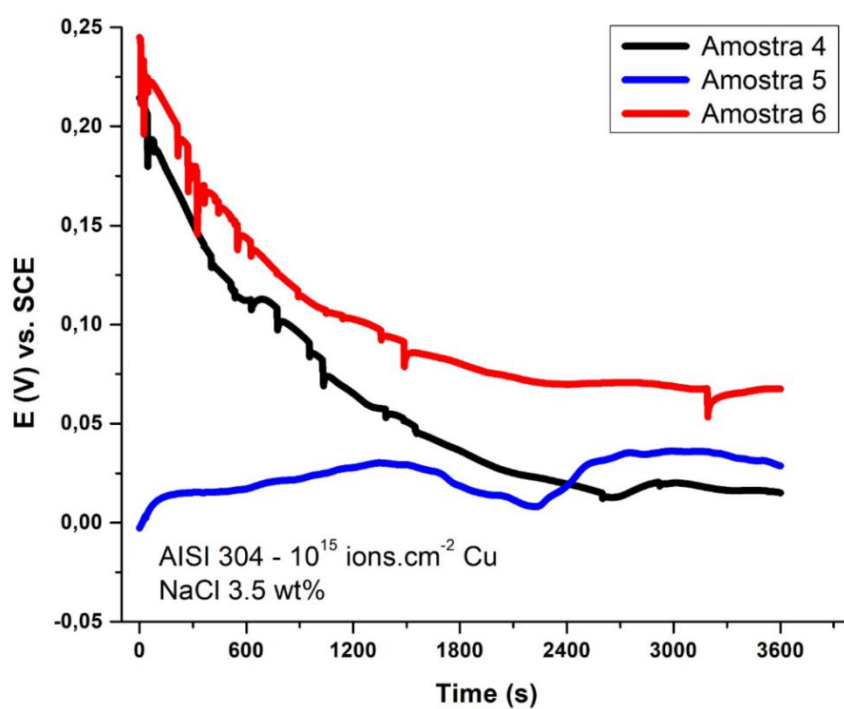


Figura 39 – Curvas de OCP x t para amostras de aço AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados

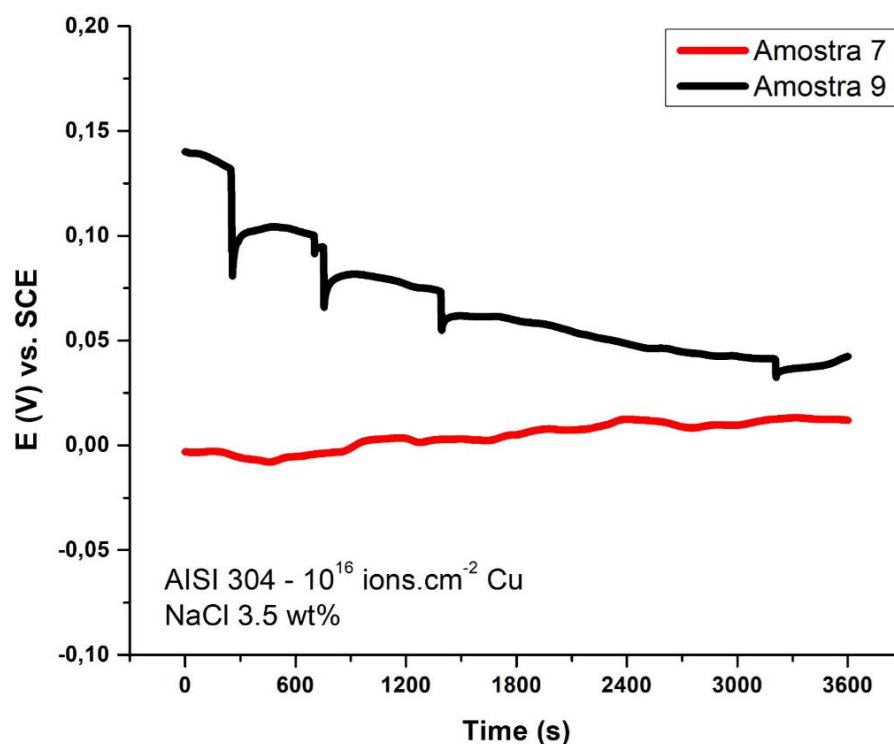


Figura 40 – Curvas de polarização cíclica do aço AISI 304 sem íons de cobre implantados

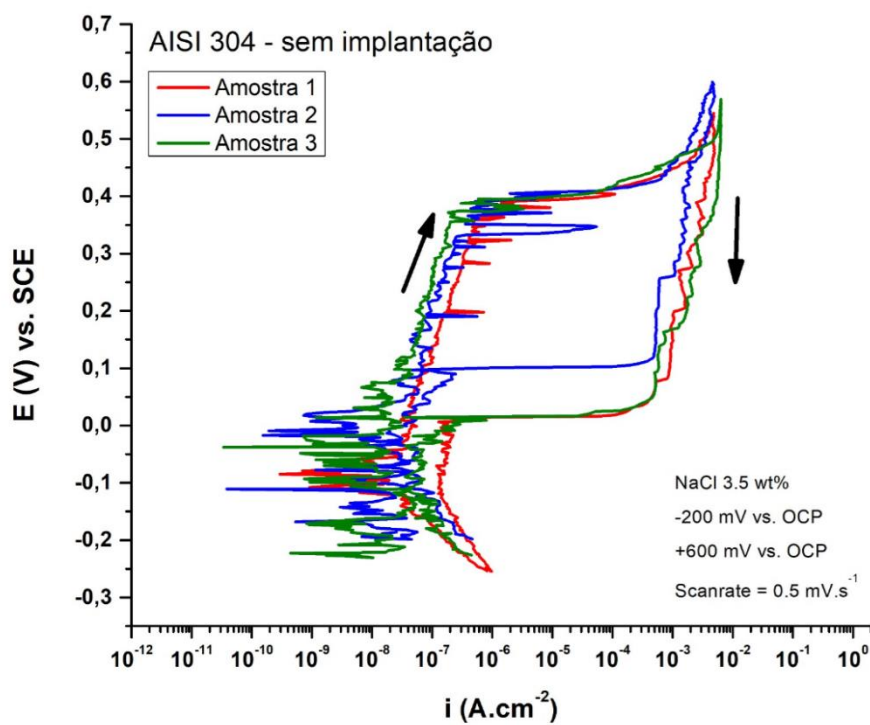


Figura 41 – Curvas de polarização cíclica do aço AISI 304 com 10^{15} íons. cm^{-2} de cobre implantados

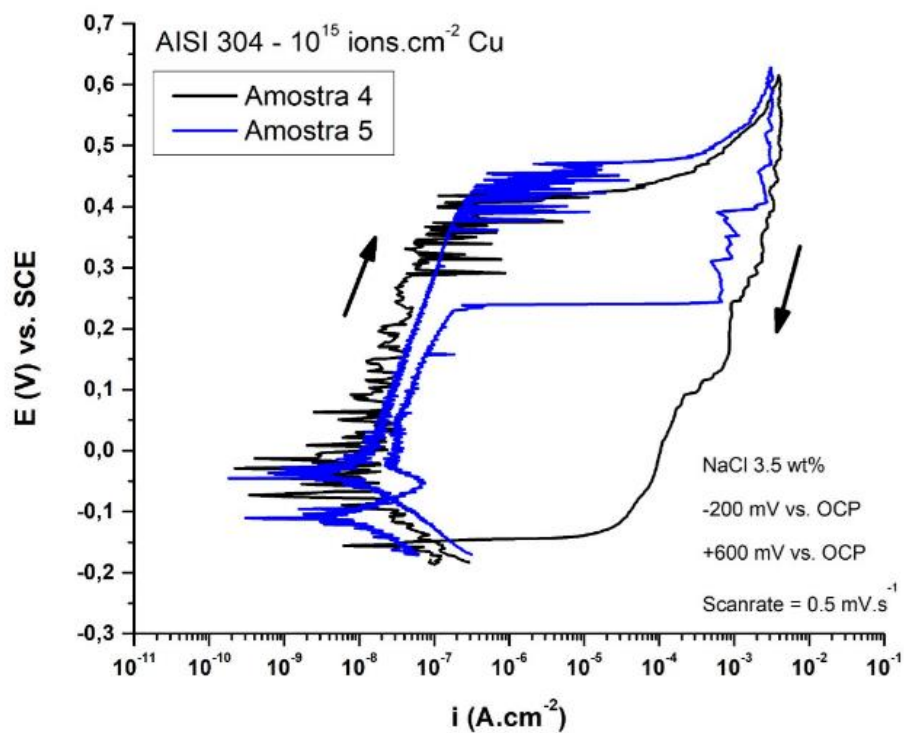


Figura 42 – Curvas de polarização cíclica do aço AISI 304 com 10^{16} íons. cm^{-2} de cobre implantados

